ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

108. BAND

MIT 53 ABBILDUNGEN IM TEXT.

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1937

Z. anal. Chem.

Die Zeitschrift für analytische Chemie
enthält nur Originalaufsätze und selbständige Bearbeitungen,
deren Wiederabdruck gesetzlich nicht erlaubt ist und von der
Verlagsbuchhandlung als Nachdruck verfolgt wird

Printed in Germany

Inhaltsverzeichnis.

Originalabhandlungen.

Seite

Atanasiu, J. A., Die elektrometrische Analyse von Lanthan- und Cer-Gemischen (mit 1 Abbildung) 329

Bitskei, Jos., Über die Bestimmung der Carbonathärte 18

Djatschkow, W. D. und **Sajzewa, L. P.,** Über die jodometrische Bestimmung der Sulfide in Cyanidlösungen 326

Doering, Helmut, Zur titrimetrischen Bestimmung kleinster Brommengen bei Gegenwart von Chloriden 255

Eegriwe, E., Über einen neuen Farbnachweis für Magnesium 34

Eegriwe, E., Zum Nachweis von Aluminium mittels Eriochromcyanins R 268

Giammarino, Pia, Über die Bestimmung und den Nachweis des Fluor-Ions mit Lanthan 196

Jørgensen, G., Phosphorsäurebestimmung durch Wägung des Molybdänniederschlags 190

Jolson, L. M., Einfacher Apparat zur schnellen Bestimmung der Feuchtigkeit nach der Carbidmethode (mit 2 Abbildungen) . . 321

Jolson, L. M. und **Tall, E. M.,** Neue Schnellmethode zur Bestimmung von Blei 96

Katz, S. A., Eine Unterscheidungsreaktion zwischen Anabasinsulfat und Nicotinsulfat 408

Kerckow, F. W., Analytische Bestimmung von Äthylenoxyd (mit 1 Abbildung) 249

Kocsis, E. A. und **Nagy, Z. v. Sz.,** Chromotropsäure als Indikator bei Fluorescenz-Maßanalysen 317

Korolew, A. und **Rostowzewa, Katharine,** Azokupplung in der volumetrischen Analyse 26

Lang, R. und **Faude, E.,** Ferrometrische Bestimmung von Cer, Mangan, Chrom und Vanadin nebeneinander 181

Lang, R. und **Faude, E.,** Chromatometrische Bestimmung von telluriger Säure in salzsaurer Lösung. Bestimmung von antimoniger oder arseniger neben telluriger Säure 258

Lepper, W., Zur Kalibestimmung in Mischdüngern 1

Mohler, H. und **Forster, H.,** Absorptionsspektren erlaubter künstlicher organischer Farbstoffe (mit 7 Abbildungen) 167

Mutschin, A. und **Pollak, R.,** Indirekte Sulfattitration mit Bariumchlorid unter Anwendung von Natriumrhodizonat (oder Tetrahydroxychinonnatrium) als Indikator in Lösung 8

Mutschin, A. und **Pollak, R.,** Indirekte Sulfattitration mit Bariumchlorid unter Anwendung von Natriumrhodizonat (oder Tetrahydroxychinonnatrium) als Indikator in Lösung (mit 1 Abbildung) 309

Njegovan, V. und **Marjanović, V.,** Über quantitative Fällungen bei extremen Konzentrationen V 33

Seite

Rosenthaler, L., Über den Nachweis von Halogen (Chlor, Brom) in organischen Stoffen 22

Rosenthaler, L., Über den Nachweis von Schwefel und Stickstoff in organischen Stoffen 24

Schleicher, A. und **Laurs, Lore,** Qualitative Mikroanalyse durch Elektrolyse und Spektrographie. Fällungen an der Quecksilberelektrode (mit 1 Abbildung) 241

Schulek, E. und **Boldizsár, I.,** Das p-Aminobenzolsulfonamid und seine quantitative Bestimmung 396

Schulek, E. und **Clauder, O.,** Beiträge zur bromatometrischen Bestimmung des o-Oxychinolins. Bestimmung des o-Oxychinolins in Arzneizubereitungen (mit 3 Abbildungen) 385

Schulek, E. und **Wolstadt, R.,** Die Bestimmung von Arsen und Antimon in organischen Verbindungen und Gemengen 400

Schwicker, A., Über die Verwendung von Kaliumbisulfit zu maßanalytischen Bestimmungen 89

Stadler, P. und **Wagner, K.,** Über den Nachweis von Äthylvanillin (Bourbonal) [mit 4 Abbildungen] 161

v. Stetina, I., Maßanalytische Bestimmung der Bromate auf indirektem Wege 85

Strepkov, S. M., Apparat zur Extraktion der Kohlenhydrate bei der Mikroanalyse von Pflanzenstoffen (mit 1 Abbildung) 406

Szebellédy, L. und **Sik, K.,** Apomorphin als Redoxindikator bei Bestimmung des Antimonit-Ions mit Kaliumbromat 81

Tananaeff, N. A. und **Romanjuk, A. N.,** Tüpfelmethode zum Nachweis von Osmium 30

Wogrinz, A., Bemerkung zu der Bestimmung des Goldes nach Chiddy 266

Wurzschmitt, B. und **Kerckow, F. W.,** Die Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit von Kunststoffen (mit 2 Abbildungen) 247

Wustrow, W., Analyse von Gasgemischen mit Hilfe der rektifizierenden Destillation (mit 2 Abbildungen) 305

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner. R. Fresenius. P. Haas. R. Klockmann. A. Schleicher.

Apparate (Klöne. G. W. Standen und M. L. Fuller. W. S. Ide. J. E. S. Han. N. Pollard. W. F. Bon) [mit 1 Abbildung] 37

Mikrochemie.

Colorimetrie (M. Randall und M. N. Sarquis. R. H. Müller. R. H. Müller und G. F. Kinney. Fr. L. Hahn. V. A. Stenger und I. M. Kolthoff. A. V. Pavlinova) 38

Elektrolyse (Vl. Majer. M. Randall und M. N. Sarquis. A. G. Francis, C. O. Harvey und J. L. Buchan) [mit 1 Abbildung] 43

Literatur (I. Koppel. L. Hopf. F. Löwe) 105

Mikrochemische Apparate und Laboratoriumsbehelfe (M. Furter. H. K. Alber. H. I. Coombs. Cl. J. Rodden. R. A. Smith. L. V. Peakes jun. W. F. Bruce. K. Schwarz. A. Režek) 107

Seite

Temperaturmessung (H. Edenholm und G. Olsson. Adam. S. Aoyama und E. Kanda. J. L. Thomas) 109

Calorimetrie (W. C. Moss. J. Krzyzkiewicz. W. Mehl. W. E. Garner und F. J. Veal. B. Whipp. H. Gawlick. K. Kling und J. Pfanhauser) [mit 1 Abbildung] 110

Elektrische Heizung (G. B. Crippa und M. Galotti. Cieciorra) [mit 1 Abbildung] 113

Abänderung des Ostwaldschen Dekaden-Rheostaten (F. Spitzer) [mit 1 Abbildung] 114

Mikrophotometer mit Sperrschichtphotozelle (H. v. Oehmcke) . 116

Viscosimetrie (L. W. Spooner und P. Serex. E. A. Willihnganz, W. B. Mc Cluer, M. R. Fenske und R. V. Mc Grew) [mit 1 Abbildung] 116

Trocknung und Trockenmittel (F. Sartorius. M. Kranjčevič. Katharina Heß und Dorothy Readhimer. R. Stevenson und Th. Lindsay. G. B. Haven. F. J. Zink. E. Rupp. A. Smits. E. A. Fisher) 117

Literatur (H. Mohler) 197

Quantitative Spektralanalyse (A. K. Russanow. H. Moritz. G. Neumann. R. Breckpot und L. Lialine. A. P. Snessarew, N. N. Rosanow und P. J. Assoskow. R. Breckpot. W. Kroll. G. Potapenko. K. Ruthardt. F. Twyman und C. St. Hitchen. A. Betim) 198

Potentiometrische p_H-Bestimmung (F. Lieneweg. Fr. L. Hahn. S. Gilde. A. Hemingway. M. M. Muschkatblat und I. M. Bruskin. H. C. Lockwood. P. Wulff, W. Kordatzki und W. Ehrenberg. G. A. Bravo. D. N. Mehta und S. K. Kulkarni Jatkar. O. Dony-Hénault. H. Vogels. H. T. S. Britton und E. N. Dodd. S. A. Iofa und B. I. Petrow. T. C. Hernden und H. A. Webb. K. Schwabe. J. H. Highberger. F. D. Thayer. D. Burton und J. Bateson. E. L. Wallace. L. R. Parks und C. R. Barnes. C. R. Robertson. I. Harris, E. L. Rubin und W. J. Shutt. R. E. Haward und Ph. T. Kerridge. H. A. Bromley) [mit 5 Abbildungen] 269

Gasanalyse (H. Schwiedessen und G. Barth. H. Müller-Neuglück. A. C. Egerton und F. L. Smith. A. Bech. Astapenja, Wapnik und Selkin. G. Meyer und W. L. Ghijsen jun. M. H. Hey. A. S. Smith. J. B. Littlefield, W. P. Yant und L. B. Berger. O. M. Faber. R. Gros. Kohn-Abrest. T. E. Brehmer. L. Ssulima. H. Tropsch und W. J. Mattox. R. H. Dalton. R. P. Cowles und C. Brambel. A. H. Mc Kinney. W. D. Turner) [mit 4 Abbildungen] 279

Bestimmung der Krystallisationstemperatur von Kakaobutter (S. A. Ashmore) 333

Verteilungszustand des Jods in verschiedenartigen Jodlösungen (E. Chirnoagă und Eugenia Chirnoagă) 334

Bestimmungen der Ionengewichte organischer Farbstoffe (H. Brintzinger und A. Schall) 334

Vaselinöl (E. André und A. Bloch) 335

Maßanalyse (H. B. Kellog und Ada M. Kellog. G. F. Smith und C. A. Getz) 335

Indikatorenkunde (G. H. Walden jun. und S. M. Edmonds. P. F. Thompson und E. C. Alabaster. I. Sotgia-Rovelli. C. G. Lyons und F. N. Appleyard. I. M. Kolthoff. S. Kilpi und A. Laaksonen. A. Thiel und D. Greig. M. Takata) . 335

Seite

Leitfähigkeitsmessungen (G. Jander und O. Pfundt. B. N. Sastri und M. Sreenivasaya. F. Tödt. H. Mohler und J. Hartnagel) [mit 1 Abbildung] 337
Potentiometrie (O. Tomiček und J. Feldmann) 339
Grundlagen für die stufenweise Titration einer zweibasischen Säure (S. Kilpi. F. J. Watson. A. Hantzsch. B. Blaser) . . . 339
Neues Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure aus Schwefelwasserstoff (W. Siecke) 409
Innere Adsorption (D. Balarew. D. Balarew, K. Andreew, E. Zankowa und P. Damowa) 409
Freie Beweglichkeit von Blei-Ionen in amikroskopischen Krystallen von Bleisulfat (I. M. Kolthoff und C. Rosenblum) 410
Dissoziationskonstante des Calciumhydroxyds (G. Kilde) 410
Prüfung von Flammenfärbungen (A. R. Clark) 410
Stickstoffbestimmung in Nitraten (W. Classen) 410
Physikalisch-chemische Gesetzmäßigkeiten beim Kationenumtausch im Mineralboden (F. Alten und B. Kurmies) 411
Apparatur für die katalytische Dehydrierung von Alkoholen (B. B. Corson) 411
Gerät zur Kohlensäurebestimmung in Carbonaten (H. B. Kellog) 411
Mikroskopische Arbeiten bei tiefen Temperaturen (S. Erk) . . . 411
Wertbestimmung von metallischem Magnesium, Aluminium oder Zink durch Messung des bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure entwickelten Wasserstoffs (R. H. Kray) [mit 1 Abbildung] 412
Nachprüfung des magneto-optischen Analysenverfahrens (H. G. Mac Pherson. G. Hughes und R. Goslin) 412
Hilfsmittel für die Untersuchung von Staub (E. Stach) 413
Anforderungen an Glas für die Herstellung von Gasglühlichtgeräten (S. F. Dunkley) 413
Beitrag zur Streichfähigkeitsmessung von Farben (W. H. Droste) 413

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

D. Brzeziner. W. Dehio. W. Fischbach. O. Fuchs. P. Haas. C. Mahr.

Vollständige Trennung der Ammoniak- und Schwefelammoniumgruppe und der Phosphorsäure (Werner Fischer, W. Dietz, K. Brünger und H. Grieneisen) 45
Colorimetrische Bestimmung von Magnesium (A. K. Babko) . . 49
Mikro-Mineralanalyse (R. Jirkovský. J. Donau. A. S. Komarowsky und N. S. Poluektoff. H. Fritz. A. Schmidt. S. Augusti. W. Geilmann und O. Meyer-Hoissen) 118
Halogen (M. Stschigol) 202
Platinmetalle (Julius Meyer und K. Hoehne) 203
Analyse von Vernickelungssalzen (J. Malý. L. Philippot) . . 204
Halogene (Th. B. Smith. W. M. Peschkowa und E. S. Prshewalski. C. F. Tsoumerka. A. Ensink und J. J. Hofmann. L. J. Curtman und H. Schneiderman. Ch. Lepierre. S. K. Tschirkow und A. I. Spikelman. F. P. Sorkin. Fr. L. Hahn. A. Vassiliou. I. Orlow und Z. Kaganowa. R. Uzel. R. L. Andrew und J. L. Mandeno. J. B. Mc Kean. J. R. Partington und R. K. Bahl) 285

Seite

Qualitative Analyse (L. G. Berditschewski und I. G. Wasserberg. E. Umblia. S. M. Pusewskaja. C. Cândea und L. I. Sauciuc. V. Macri. A. Hemmeler und Maria Angelini. A. M. Beloussow und A. G. Beloussowa. S. I. Djatschkowski, W. Ustinskaja und Mitropolski. H. Yagoda. P. Ray und J. Gupta) 340

Quantitative Analyse (R. Berg. J. S. Wassermann und I. B. Ssuprunowitsch. J. B. Matutano. H. Witzmann) . . . 345

Gewichtsanalytische Silberbestimmung in Stählen (W. Berg) . . 347

Bestimmung kleiner Mengen von Alkalimetallen in Legierungen amalgambildender Schwermetalle neben Calcium (W. Boehm. N. J. Tscherwjakow) 347

Bestimmung kleinster Mengen von Jod und Jodiden (G. Endres und Liese Kaufmann) 348

Quecksilber (M. Stschigol. S. Augusti. F. I. Trischin. T. Akiyama. E. Cattelain. E. R. Caley und M. G. Burford) 349

Nachweis und Bestimmung des Wismuts (C. F. Miller. M. Garino und R. Catto) 351

Aluminium (Ch. N. Potschinok. E. Zurbrügg. L. Stuckert und F. W. Meier. R. I. Boroditzkaja. W. Daubner. R. Gadeau. G. T. Motok und E. O. Waltz. Fr. P. Peters) . 352

Beryllium (B. S. Evans) 354

Legierungen (G. Misson. L. Cudroff. I. W. Tananajew. Fr. W. Scott. Wilmet und Mathieu. N. F. Gussewa und R. S. Moltschanowa. I. Ubaldini und G. Mirri. L. C. Nickolls und J. G. N. Gaskin. G. St. Smith) 355

Kohlensäure (C. A. Jacobson und W. Haught) 360

Trithiocarbonat (J. G. Weeldenburg) 361

Alkalien (Ch. N. Potschinok. K. Nowak. A. P. Weinbach. A. Naundorf. W. van Tongeren. E. W. Koenig. R. C. Wells und R. E. Stevens) 414

Silicatanalyse (M. O. Lamar, W. M. Hazel und W. J. O'Leary) 418

Mineralanalyse (M. Rey und J. Thonus. B. E. Dixon. A. F. Smethurst. A. Lassieur) [mit 1 Abbildung] 418

Nachweis der Blausäure (L. J. Curtman und S. M. Edmonds . 420

Indirekte Kohlensäurebestimmung (F. Vojir) 420

Bestimmung von Ferrocyanid (F. Burriel und P. Sierra) . . . 420

Nitrat und Nitrit (Th. Arnd. Ph. Osswald. H. Bennett und H. F. Harwood. M. B. Donald. I. J. Schaferstein. P. G. Popow. J. Valmari. K. Lesničenko) 421

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

P. Haas. O. Frhr. v. Lupin.

1. Elementaranalyse.

Mikro-Elementaranalyse (M. O. Korschun und N. E. Hilmann. A. Friedrich. H. C. Gull. D. W. Cowie und D. T. Gibson. D. T. Gibson und T. H. Caulfield) 125

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Nitroverbindungen (R. W. Bost und F. Nicholson. C. A. Taylor und W. H. Rinkenbach. W. Krassowa. A. P. Terentjew, W. A. Klimawo und W. P. Puyrewa. G. S. Zypin und L. A. Schtschetinina) 50

Seite

Analyse von Aminoazobenzol (K. D. Schtscherbatschew) . . 51

Bestimmung von Ammoniak und Harnstoff-Stickstoff (J. Y. Yee und R. O. E. Davis. E. K. Marshall) 128

Quantitative Bestimmung von Adenin bei Gegenwart von Guanin (E. Jorpes) 129

Tryptophanreaktion (S. Winkler und S. Petersen) 129

Über die Zeitabhängigkeit der Farbintensität der Jaffé-Folinschen Reaktion auf Kreatinin und ihre Bedeutung für die quantitative Bestimmung des Kreatinins (A. Luszcak) 130

Bestimmung des Cholesterins (P. G. Schube) 130

Bestimmung von Sulfhydryl- und Disulfidgruppen der Proteine (A. E. Mirsky und M. L. Anson) 130

Bestimmung des Pilocarpins und seiner Salze (J. A. Sanchez) . 131

Organische Mikroanalyse (L. Rosenthaler. M. Nicloux. M. Nicloux, E. Le Breton und A. Dontcheff. F. Fromm. C. Liebermann und G. Häse. Hans Fischer und F. Meyer-Betz. E. Salkowski) 204

Bestimmung des Cholesterins (V. C. Myers und Emma L. Wardell. P. G. Schube) 208

Methode von Ansbacher zur Bestimmung des Kupfers in organischen Verbindungen (O. Sheets, R. W. Pearson und M. Gieger) 289

Zerstörung der organischen Substanz bei der Phosphor- und Schwefelbestimmung (E. Cherbuliez und Fr. Meyer) 290

Nachweis und Bestimmung von Orthophenylphenol (W. O. Emery und H. C. Fuller) 291

Bestimmung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen mittels der Bromid-bromat-Titration (S. P. Mulliken und R. L. Wakeman. A. W. Francis. F. Cortese. H. S. Davis) 292

Kohlenwasserstoffe (I. F. Walker und B. E. Christiansen. W. P. Yant und C. O. Hawk. H. B. Hass und P. Weber. C. Whitmore und F. Johnston. H. B. Hass, E. T. McBee und P. Weber. J. B. Conant und W. R. Kirner. W. M. Lauer und F. H. Stodola) 422

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

W. Dehio. R. Fresenius. P. Haas. R. Strohecker.

Untersuchung von Milch und Rahm (W. Koenig. W. Wilsmann. G. Gorbach und R. Kadner. D. H. Bailey. R. Vladesco. M. Sato und K. Murata. E. Vaillant. H. Zeller. H. Kuhlmann. H. A. Williams. D. R. Wood, E. T. Illing und A. E. Fletcher. A. F. Lerrigo. J. H. Hamence. I. Zlateff. G. Schwarz und Ottmar Fischer. E. Pijanowski. T. Matuszewski, J. Neyman, E. Pijanowski und J. Supinska. G. A. Ramsdell, Wm. T. Johnson jun. und F. R. Evans. J. B. Uichanco. W. J. Wiley. C. Nuti. A. Massot und H. Lestra. J. E. Lobstein und M. Flatter. F. Th. van Voorst. E. Lefébure. K. Eckl. W. H. Chilson. M. Polonowski und F. M. Martin. R. Casares López. G. T. Pyne. L. Waters und A. Zürn. O. Roemmele. J. C. Hening) [mit 3 Abbildungen] 52

Literatur (E. Merres und W. Coermann) 132

Seite

Mikrochemische Untersuchung von Lebensmitteln (L. de Prado. F. Fromm. C. O. Harvey. C. Sumuleanu und G. Chimicescu. P. Gaubert. M. Wagenaar. W. Ruziczka. B. M. Margosches, B. Krakowetz, F. Schnabel, F. Schönaich und Maria Böhm) 132

Bestimmung kleiner Mengen schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff in geringen Luftmengen (W. G. Gurewitsch und W. P. Wendt) [mit 2 Abbildungen] 134

Mikrochemische Nicotinbestimmung (R. Hofmann. R. von Sengbusch) 208

Gewerbehygienische Anwendung mikrochemischer Methoden (D. Brard. N. Stover. W. Glesin) 209

Untersuchung von Butter, Margarine, Tran und anderen Fetten (G. Prange. E. O. Whittier und C. S. Trimble. E. Pijanowski. R. Lucentini und Elsa Drago. S. Bezzi und S. Sacconi. J. Großfeld. B. W. Hammer. C. R. Barnicoat. M. Baumann und A. Iwanowa. A. Ljutenberg und T. Dudkina. H. Schmalfuß und O. Benecke. A. Koss. Ciusa Waller. H. Toms. R. T. M. Haines und J. C. Drummond. N. Evers, A. G. Jones und W. Smith. N. Evers und W. W. Smith. I. Tveraaen. Alf Klem. W. Leithe. R. Strohecker. A. F. H. Ward und G. D. France) 292

Tabak und Tabakrauch (C. O. Jensen und D. E. Haley. W. Preiß. J. Bodnár, vitez L. Nagy und T. Vecsey. C. Pyriki. A. Wenusch. C. S. Hicks, F. Ch. Brücke und E. F. Hueber. W. Hämmerle und W. Weber. M. Pjatnitzkij. A. I. Kotnitzky und S. W. Bogatirtschuk) 361

Literatur (K. Bernhauer) 426

Untersuchung von Mehl, Backwaren, Backpulver, Backhefe, Reis und Hülsenfrüchte (Anna P. Grischenko. M. Witte. B. C[illegible]ke. M. I. Knjaginitschew. E. A. F[illegible]ocsis und I. Heged[illegible] J. H. Lanning. E. A. Schmidt. E. Mahlkuch. C. E. Ric[illegible] J. M. Tucker und T. E. Burke. A. G. Simpson. Angela Vercillo. O. Hübsch. P. Nottin und A. Daron. G. Gliemeroth. A. Fornet. E. Berliner. M. J. Blish und R. M. Sandstedt. A. G. Kuhlmann. A. G. Kuhlmann und O. N. Golossowa. I. P. Lynowski. H. Y. Chang und Y. S. Chao. P. C. Henriquez und A. W. Renaud. R. Tuffi und Elena Borghetti. A. K. Balls und W. S. Hale. F. W. Edwards, E. B. Parkes und H. R. Nanji. E. Rosenbaum. H. Fink. V. Moucka) [mit 3 Abbildungen] 426

Untersuchung von Trinkwasser und Seewasser (A. I. Amiantow. R. J. Robinson und H. E. Wirth. E. Truog und A. H. Meyer. H. A. J. Pieters. M. L. Isaacs. A. Dalgleish. R. Hulbert. D. Tarvin, H. R. Todd und A. M. Buswell. C. A. Holmquist. V. Mühlenbach. N. W. Rakestraw, H. E. Mahncke und E. F. Beach. H. V. Smith. J. M. Sanchis. E. Poda. N. W. Rakestraw und H. E. Mahncke. N. N. Andrejew und Je. W. Andrejewa) 437

Untersuchung von Eiern und Eiersatz (Wundram. J. Großfeld und H. R. Kanitz. M. Irene Bailey. D. Costa) 441

Untersuchung von Fleisch, Fischen und Fischkonserven (W. Walkiewicz. F. H. Banfield. G. Stamm. W. C. Mc Vey. F. Lücke und W. Geidel. W. Geidel. M. Boury. H. Amphlett Williams. G. A Reay. S. B. Schryver) 443

Untersuchung von Zucker, Pentosanen, Stärke, Caramel (M. Šanderová. K. Šandera und V. Stehlik. K. Šandera. L. Sattler, J. E. Mull und I. Lorge. I. Sorgato. F. Přidal.

Seite

A. Conlin. C. Smolenski und T. Pietrzykowski. V. Dejmek und F. Stern. F. Kryž. R. Ofner. W. R. Fetzer und J. W. Evans. W. Z. Hassid. M. Nurmia. F. W. Zerban, W. J. Hughes und M. H. Wiley. J. N. Taran. Mary Scott und E. S. West. E. Roboz und G. Vavrinecz. M. Nordlund. D. A. Magraw und C. W. Sievert. F. Massa. M. Kmínek. S. Sanyal. H. Riehm. H. C. S. de Whalley. O. Fernández und M. de Mingo. G. Oschmjan. M. Kudrjawzewa. W. B. Sinclair und E. T. Bartholomew. K. P. Jacobsohn. J. Mayrhofer. E. Jekel. A. Joszt und S. Moliński) 445

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

H. Brückner. K. Fresenius. P. Haas.

Untersuchungen über Korrosion von Metallen (H. Carlssohn und W. Voigt. K. Heller und P. Krumholz. J. Cournot und M. Chaussain. V. Tabakoff) 62

Schnellanalyse von Gemischen von Tonerdehydraten mit Calciumaluminaten (H. Lafuma) 68

Reinigungsmassen (K. Bunte, H. Brückner, W. Ludewig und H. Runge. H. Brückner. H. L. G. Boot und A. M. Ward) [mit 2 Abbildungen] 136

Bestimmung des Bariumsilicofluorids in Insektenvertilgungspulvern (A. Bonis) 141

Bewertung von Petroleum, Teeröl und ihren Zubereitungen als Insektenvertilgungsmittel (H. Martin) 142

Bestimmung des Rotenons in den Pflanzen der Derrisarten (E. Pozzi-Escot) 143

Getrennte Bestimmung der Pyrethrine I und II (H. A. Seil. O. Raupp) 144

Bestimmung von Pyrethrin II in Pyrethrumblüten (H. L. Haller und F. Agrée jun. K. W. Merz und G. Schmidt. F. B. La Forge und H. L. Haller. E. P. Clark. C. A. Butt) 145

Colorimetrische Methode zur Nitratstickstoffbestimmung in Gras (F. L. Ashton) 147

Bestimmung von Santonin in Pflanzenstoffen und in Produkten des Herstellungsprozesses (N. I. Bunzelman) 149

Bestimmung von Cyanwasserstoff in Pflanzen (H. Finnemore und C. H. Williams) 150

Einige Bemerkungen zur Methode von R. C. Collison zur Bestimmung des organischen Phosphors in Pflanzenmaterialien (T. Lityński. R. C. Collison) 150

Bestimmung von Calcium, Magnesium, Kalium und Natrium in Pflanzen durch Auslaugen mit Salzsäure (F. Terlikowski und S. Sozański) 151

Colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure in Gras und ähnlichem Material nach dem Verfahren von Fiske und Subbarow (A. W. Greenhill und N. Pollard. G. Denigès. F. J. Stare und C. A. Elvehjem) 151

Bestimmung von Kunstseide in Mischungen von Kunstseide und Baumwolle (A. Angeletti) 153

Über den Säuregehalt von Kunstseiden und seine Bestimmung (M. Lüdtke) 153

Seite

Bestimmung des Chlors in der Rinde von Seidenkokons (G. Cola) 154

Beurteilung von Leinengeweben nach der chemischen Analyse (R. Ossipowa und R. Straussberg) 154

Analyse von Textilfasergemischen (R. T. Mease) 154

Eigenschaften von chlorierter Wolle und Bestimmung von Schäden an gestrickten chlorierten Wollwaren (S. R. Trotman, H. S. Bell und H. Saunderson. C. Rimington. C. H. Edwards. S. R. Trotman) 156

Bestimmung spontaner Verderbnis von Wolle und Baumwolle (Rinoldi) 159

Analyse von Waschpulvern mit Fällmitteln (J. Ginsburg) . . . 160

Bestimmung der Waschkraft von Waschmitteln (A. van der Werth. E. Götte) 160

Paraffine (K. B. Edwards und R. Lacey. E. André und A. Bloch. A. M. Rawikowitsch und E. S. Awakowa. A. M. Rawikowitsch und W. N. Schile) 210

Lösungsmittel (W. M. Malisoff und C. E. Anding. W. M. Malisoff und E. Marks. W. F. Whitmore und E. Lieber. H. W. Haines) 213

Technische Prüfung von Pelzen in bezug auf Farbstoffe (H. E. Cox) 217

Untersuchung von Bleicherden unter Rücksichtnahme auf ihre Eignung zur Aktivierung (M. Krajčinović und E. Cerkovnikov) 220

Unterscheidung von Chrom- und Zinkgrün (Ferd. A. Richter) . 365

Bewertung der Rostschutzproben nach der Quellzahl (H. Wagner und E. Pabst. U. R. Evans) 366

Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl (P. Anne. M. Lemoigne, R. Désveaux und P. Monguillon. A. Boivin) 455

Bestimmung von Stickstofftrioxyd in Nitrose (S. D. Besskow und O. A. Sliskowskaja) 459

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio. P. Haas. E. Schubert.

Mikrochemie.

Pflanzenchemie (H. Tauber. H. Tauber und I. S. Kleiner. R. Fischer und W. Paulus) 69

Heilmittelchemische Nachweise und Bestimmungen (A. D. Marenzi und A. J. Bandoni. R. Fischer. S. Thaddea. O. Krayer. A. Sá. G. Denigès) 70

Analyse des Calciumglycerophosphates (E. Delvaux) 367

Offizielle Reaktion auf Carbonat in Natrium- und Kaliumbicarbonat (G. H. Moore. C. Morton) 368

Analyse der essigsauren Tonerde (C. Rohmann. H. Matthes und P. Schütz) 369

Gehaltsbestimmung von Liquor Aluminii acetico-tartarici DAB VI (R. Holdermann) 370

Ferrum reductum und Ferrum pulveratum (M. Siegert. P. Karsten) 370

Jodometrische Bestimmung des Kaliumjodides in der offiziellen Jodtinktur (J. Golse) 372

Xanthinreaktion nach Weydel (G. Denigès) 372

Bestimmung von Phthalsäurediäthylester in ätherischen Ölen und flüssigen Extrakten (H. Walbaum und A. Rosenthal. S. Sabetay) 373

Seite

Färbung von Holzstoff durch lösliche Benzidinsalze (M. Wagenaar) 374

Nachweis und Identifizierung der Lokalanästhetika (R. Fischer) 374

Gehaltsbestimmung von Methylsalicylat nach dem DAB VI (R. Eckert. F. Vieböck. R. Giordano) 460

Gehaltsbestimmung der citronengelben Salbe (Th. G. Wright) . 460

Nachweis von Fälschungen in mit Schmalz als Grundlage herzustellenden Salben (W. Dumont und A. Declerck) 461

Reaktionen der Äthylgruppe des Äthylurethans (Carbaminsäureäthylester) (L. Ekkert) 461

Reaktionen der Kohlenhydrate (L. Ekkert) 461

Gehaltsbestimmung von Tartarus stibiatus nach dem DAB VI (B. Reichert) 462

Feststellung des Reinheitsgrades der Pollen (F. Berger) 462

Saponine (F. Ulzer und W. Haas. J. Rae) 463

Analyse der Antipyretica und Analgetica (G. Waissman) . . . 463

Hexamethylentetramin (F. E. Raurich-Sas. M. Foucry. E. Schulek und V. Gervay) 463

Wertbestimmung von Natrium choleinicum (G. Vastagh) . . . 464

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

I. Abelin. P. Haas.

Mikrochemie.

Nachweis und Bestimmung anorganischer Bestandteile bei Mensch und Tier (K. Kuroda. E. S. Wilkins jun., C. E. Willoughby, E. O. Kraemer und F. L. Smith II. S. L. Tompsett. R. F. Hanzal. B. R. Burmester. R. R. Roepke. H. H. Green. J. C. Morgan und E. J. King. G. E. Vladimirov und J. A. Epstein. L. D. Behr, J. W. Palmer, G. Blumenthal und H. T. Clarke) 73

Methoden zur Isolierung und Bestimmung der Hormone (B. Zondek und S. Aschheim. F. Dickens. M. Reiss und F. Haurowitz. B. P. Wiesner und P. Q. Marshall. B. Zondek, H. Scheibler und W. Krabbe. C. Funk und P. Zefirow. P. A. Katzman und E. A. Doisy. C. A. Elden. B. Zondek. A. Loeser. O. Kamm, T. B. Aldrich, I. W. Grote, L. W. Rowe und E. P. Bugbee. J. P. Leland und G. L. Foster. G. L. Foster. N. F. Blau. J. B. Collip. W. R. Tweedy. Ch. R. Harington und D. A. Scott. J. J. Pfiffner. J. J. Pfiffner, O. Wintersteiner und H. M. Vars. F. Reichstein. A. Butenandt. A. Butenandt und H. Jacobi. E. Fernholz. A. Butenandt und J. Schmidt. M. Hartmann und A. Wettstein. A. Butenandt und K. Tscherning. A. Butenandt, H. Dannenbaum, G. Hanisch und H. Kudszus. T. F. Gallagher und F. C. Koch. L. Ruzicka) 221

Nachweis und Bestimmung organischer Bestandteile im menschlichen und tierischen Material (I. Claudatus und D. Petrea. U. H. Puranen. M. Bornand. G. Takayama. B. Galli-Valerio. G. Bertrand. G. Denigès. M. Nicloux. M. Nicloux, E. Le Breton und A. Dontcheff. Fr. L. Hahn. E. Kohn-Abrest. F. Rappaport und R. Pistiner. E. Herzfeld. E. Wolff) 375

Zur Kalibestimmung in Mischdüngern.

Von

W. Lepper.

Mitteilung der Staatlichen Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt Augustenberg in Baden.

[Eingegangen am 19. Oktober 1936.]

Die Verfahren zur Bestimmung des Kalis in Mischdüngern sind in den letzten Jahren mehrmals bearbeitet worden. Wird das Kali nach der Überchlorsäuremethode zur Wägung gebracht, so stören Sulfate und Ammoniakverbindungen, unter Umständen auch größere Mengen von Silicaten. Alle anderen möglichen Nebenbestandteile der Mischdünger beeinflussen das Ergebnis nicht, wenn unter gewissen Bedingungen gearbeitet wird. Beim Ausfällen reichlicher Mengen von Schwefelsäure mit Bariumchlorid oder Bariumhydroxyd kann der Bariumsulfatniederschlag je nach den Fällungsverhältnissen verschieden große Fehler durch Einschließen von Kali verursachen. Dabei wird es sich nicht allein um eine Adsorption handeln, wahrscheinlicher ist die Bildung einer Doppelverbindung von Barium-Kaliumsulfat[1]). Um diesen möglichen Fehler zu umgehen, haben C. Krügel und A. Retter[2]) für die Kalibestimmung in Mischdüngern, insbesondere für die Superphosphatmischungen, die Kobaltmethode ausgearbeitet, bei der die Schwefelsäure nicht ausgefällt zu werden braucht. Nach meinen Versuchen wird das Ammoniak nach der angegebenen Arbeitsweise nicht immer vollständig entfernt. Auch bei gleichen Mengen Kobaltniederschlag ist die Zersetzungsdauer im Wasserbad recht verschieden. Dadurch ist die Unsicherheit der Ammoniakzersetzung durch das Nitrit zu elementarem Stickstoff erklärlich. K. Scharrer und H. Schorstein[3]) haben die Kobaltmethode mit der Methode von A. Stein[4]) vereinigt, um dadurch das Ammoniak mit Sicherheit auszutreiben und die Kobaltmethode für Massenuntersuchungen brauchbar zu gestalten. Für vergleichende Untersuchungen wird gerade diese kombinierte Methode zu empfehlen sein. Das Verfahren von Stein, das von den Genannten zu Vergleichsbestimmungen benutzt

[1]) Z. Karaoglanov und B. Sagortschev, Ztschrft. f. anorg. Chem. **221**, 369 (1935); vergl. diese Ztschrft. **105**, 35 (1936). — [2]) Diese Ztschrft. **96**, 314 (1934). — [3]) Landw. Vers.-St. **123**, 227 (1935). — [4]) Ztschrft. f. angew. Chem. **42**, 179 (1929); vergl. diese Ztschrft. **87**, 308 (1932).

wurde, ist durch das Ausfällen des Bariumchloridüberschusses mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat abgeändert worden. Ohne diese Abänderung wurden falsche Werte erhalten. Die Befunde von Scharrer und Schorstein, in Tabelle 2 ihrer Arbeit zusammengestellt, sprechen für die Gleichwertigkeit der in dieser Tabelle zuletzt angeführten drei Methoden. Da es sich bei den Kobaltmethoden hier um das Ausschalten des Sulfatfehlers handelt, sind in erster Linie die Ergebnisse bei den stark sulfathaltigen Düngern zu vergleichen. Die Mittelwerte für Kali der sechs Proben Am-Sup-Ka sind nach den Methoden:

Stein	Krügel-Retter	Scharrer-Schorstein
8,57%	8,59%	8,54%

Aus der guten Übereinstimmung folgt, daß der Sulfatfehler bei der Untersuchung von Superphosphatmischungen — nach der Methode von Stein — nicht bedeutend sein kann, wenn gewisse Fällungsbedingungen eingehalten werden.

Das Abrauchen der Ammoniaksalze ist ein einfacher Weg, um sie für die Kalibestimmung zu beseitigen. Aber ich stimme Krügel und Retter zu, daß das Abrauchen gerade bei den Superphosphatdüngern eine „unsichere Operation" ist. Dieses trifft besonders dann zu, wenn die salzsaure Lösung eingedampft wird und die Ammonsalze aus dem Rückstand durch Erhitzen verjagt werden sollen. Der Endpunkt ist schwer zu erkennen, auch kann durch zu starkes Erhitzen, besonders wenn in einer Platinschale abgeraucht wird, ein Kaliverlust eintreten. Phosphorsäure hält zwar Ammoniak lange zurück, aber nach Versuchen in dieser Richtung kann ihr selbst in den Düngermischungen nicht allein die Schuld an dem unsicheren Abrauchen zugeschrieben werden. Wenn man doppelt abraucht, erhält man jedoch ammoniakfreie Lösungen. Ist die Hauptmenge der Ammonsalze vertrieben, so gibt man wenig Wasser zu dem Rückstand, dampft wieder ein und raucht nochmals ab.

Weit sicherer und einfacher ist das Abrauchen, wenn salpetersaure Lösungen verwendet werden. Ist gleichzeitig noch Salzsäure vorhanden, so wird während des Eindampfens ein Teil des Ammoniaks durch das Königswasser zu elementarem Stickstoff oxydiert. Nach mehrmaligem Eindampfen mit Königswasser ist der Rückstand vollständig ammoniakfrei. Doch ist diese Arbeitsweise zum Entfernen des Ammoniaks nicht zu empfehlen, da das Abrauchen des Nitratrückstandes sicherer und das Ammoniak vor allen Dingen mit wenig Arbeit und in kurzer Zeit restlos verjagt ist.

Von verschiedenen Seiten ist schon festgestellt worden, daß Phosphorsäure das Ergebnis nach der Überchlorsäuremethode nicht beeinflußt. Bei einer Nachprüfung, Zusatz von Phosphorsäure und Dicalciumphosphat zu einer Chlorkaliumlösung, wurden folgende Mittelwerte von je drei Bestimmungen gefunden:

	KCl-Lösg.	KCl + 1 *ccm* 25%ige Phosphorsäure	KCl – 1 *g* $CaHPO_4 . 2 H_2O$
K_2O	12,57%	12,58%	12,59%

Eisen- und Aluminiumphosphat sind in Überchlorsäure-Alkohol verhältnismäßig schwer löslich. Ist beim Abfiltrieren des Perchloratniederschlages noch genügend Überchlorsäure vorhanden, so werden auch diese Phosphate beim Zerreiben der Perchlorate in Lösung gehalten.

Alle Mischdünger können lösliche Kieselsäure enthalten. Wird das Kali nach der Kobaltmethode abgeschieden und dann als Perchlorat zur Wägung gebracht, so wird bei ausreichender Verdünnung Kieselsäure nicht im Kobaltniederschlag und folglich auch nicht im Perchloratniederschlag sein. Die Abscheidung der Kieselsäure, wie sie in der Vorschrift von Scharrer und Schorstein angegeben ist, erscheint daher unnötig. Kieselsäure in Lösung wird durch Eindampfen mit Überchlorsäure abgeschieden. Bei früheren Untersuchungen wurde jedoch festgestellt, daß die vorhandene Kieselsäure nur zu einem geringen Teil im Kaliumperchlorat zurückgehalten und so mitgewogen wird. Für eine quantitative Abscheidung der Kieselsäure ist ein Eindampfen mit Überchlorsäure bis zur Trockne nötig, was aber bei der später angegebenen Arbeitsweise der Kalibestimmung unbedingt vermieden werden muß. Wenn auch in den von Superphosphatmischungen herrührenden Kaliumperchloratniederschlägen geringe Mengen Kieselsäure nachzuweisen waren, so kann das Mehrgewicht durch die Kieselsäure keinen wesentlichen Fehler ausmachen. Das gilt nach den unten angeführten Versuchen für die Mischdünger der Superphosphatindustrie und für das kalkhaltige Nitrophoska in ihrer jetzt üblichen Zusammensetzung.

Bei den hier beschriebenen Arbeitsweisen für die Kalibestimmung in Mischdüngern ist neu der Zusatz von Salpetersäure beim Eindampfen ammoniakhaltiger Dünger, um die Ammoniumsalze leicht und sicher abrauchen zu können. Die Schwefelsäure wird in stark verdünnter Lösung mit Bariumchlorid ausgefällt und das Kali in der ammoniakfreien Lösung als Perchlorat bestimmt. Dabei ist der Überschuß an Überchlorsäure beträchtlich: zu allen Bestimmungen werden 15 *ccm* 20%ige Überchlorsäure benutzt; es wird nur so weit eingedampft, daß die Salzsäure sicher verschwunden ist und die Nebel der Überchlorsäure sich zeigen.

Es werden folgende Arbeitsweisen vorgeschlagen:

1. Kalisuperphosphat.

Arbeitsweise: 10 *g* Kalisuperphosphat werden mit 700 *ccm* Wasser und 10 *ccm* Salzsäure (D 1,19) in einem 1 *l*-Kolben ¼ Stunde gekocht. Die Schwefelsäure wird unter fortwährendem Kochen mit einer 10%igen Bariumchloridlösung ausgefällt. Nach dem Abkühlen und Auffüllen wird in 50 *ccm* des Filtrates (= 0,5 *g* Substanz) die Kalibestimmung nach Zusatz von 15 *ccm* 20%iger Überchlorsäure wie üblich zu Ende geführt. Es darf nicht zu stark eingedampft werden, da sonst die Ergebnisse zu hoch ausfallen.

Zur Nachprüfung dieser Vorschrift wurde eine Mischung verschiedener Superphosphate mit einer Chlorkaliumlösung versetzt, deren Gehalt 12,59% K_2O entsprach (berechnet 12,63%).

Bei der Blindbestimmung wurden 8 *g* Superphosphat nach der Arbeitsvorschrift behandelt. Das Gewicht des Perchloratrückstandes betrug:

0,0010, 0,0007, — 0,0003 *g*.

Es wird sich bei dem Rückstand hauptsächlich um Kieselsäure gehandelt haben. Die geringen Mengen Kieselsäure verursachten schon ein sehr langsames Filtrieren der Alkohollösung durch die Porzellanfiltertiegel. Man wird also allgemein bei diesen Kalibestimmungen die Asbest-Goochtiegel verwenden müssen. Auch wenn der Boden der Porzellanfiltertiegel mit Kaliumperchlorat oder Seesand bedeckt wird, tritt bald ein Verstopfen der feinen Poren ein.

In der Mischung von Superphosphat mit der Chlorkaliumlösung wurden gefunden:

12,60, 12,69, 12,54, im Mittel: 12,61% K_2O.

Weiter wurden zwei Kalisuperphosphate untersucht, deren Kaligehalt bekannt war[1]).

Nr.	Berechneter Gehalt %	Gefunden %	
1	13,00	13,09 13,04	13,07
2	11,50	11,60 11,52	11,56

2. Kali-Ammoniak-Superphosphat.

Arbeitsweise: 10 *g* Kali-Ammoniak-Superphosphat werden mit 700 *ccm* Wasser und 10 *ccm* Salzsäure (D 1,19) in einem 1 *l*-Kolben ¼ Stunde

[1]) Von der Landw. Versuchs- und Vegetationsstation Hamburg-Horn zur Verfügung gestellt.

gekocht. Die Schwefelsäure wird unter fortwährendem Kochen mit einer 10%igen Bariumchloridlösung ausgefällt. Nach dem Abkühlen und Auffüllen werden 50 *ccm* des Filtrates (= 0,5 *g* Substanz) mit 10 *ccm* Salpetersäure (D 1,4) in einer Kalischale eingedampft. Die Ammoniumsalze werden durch Abrauchen verjagt und die Kalibestimmung wird nach Zusatz verdünnter Salzsäure und 15 *ccm* 20%iger Überchlorsäure wie üblich zu Ende geführt. Es darf nicht zu stark eingedampft werden, da sonst die Ergebnisse zu hoch ausfallen.

Die Menge der Salpetersäure scheint keine besondere Rolle zu spielen. Bei den nachfolgenden Untersuchungen wurden 15 *ccm* zugesetzt, bei anderen Versuchen 10 *ccm*. Diese scheinen allgemein zu genügen.

Die Blindbestimmung einer Probe Ammoniak-Superphosphat (8 *g*) ergab:

0,0003, 0,0000, 0,0004 *g* Perchloratrückstand.

Wurde die bekannte Chlorkaliumlösung dem Ammoniak-Superphosphat (8 *g*) zugesetzt (12,59% K_2O), so betrugen die Kaliwerte:

12,51, 12,56, 12,60, im Mittel: 12,56%.

Weiter wurden noch zwei Proben Kali-Ammoniak-Superphosphat untersucht[1]).

Nr.	Berechneter Gehalt %	Gefunden %	
1	8,15	8,10 8,21	8,16
2	12,15	12,17 12,06	12,12

3. Nitrophoska (kalkhaltig).

Arbeitsweise: Die Kalibestimmung im Nitrophoska (kalkhaltig) kann in gleicher Weise wie im Kali-Ammoniak-Superphosphat ausgeführt werden, nur wird beim Lösen der Substanz (durch 1 *mm*-Sieb getrieben) keine Salzsäure zugesetzt. Ferner ist es bei Nitrophoska ausreichend, wenn zur Gewinnung des Durchschnittes 5 *g* Substanz zu 500 *ccm* gelöst werden. Ein Zusatz von 5 *ccm* Salpetersäure genügt zum leichteren Abrauchen der Ammonsalze.

Nitrophoska enthält im Gegensatz zu den Superphosphatmischungen nur wenig Sulfate. Daher ist für die Kalibestimmung der Umweg über die Kobaltmethode (Sulfatfehler) überflüssig. Nitrophoska wird stets trocken und in leicht zerreibbaren Körnern geliefert. Ein nachträgliches

[1]) Von der Landw. Versuchs- und Vegetationsstation Hamburg-Horn zur Verfügung gestellt.

Zusammenbacken durch Umsetzungen, wodurch Kali eingeschlossen werden könnte, ist nicht anzunehmen. Der Zusatz von Salzsäure beim Lösen, wie er bei den Superphosphatmischungen nötig ist, kann daher unterbleiben. Es kommen so weniger Nebensalze, besonders weniger von der in größerer Menge störenden Kieselsäure in die Lösung. In einer Probe Nitrophoska wurden nur 0,23% durch Salzsäure lösliche Kieselsäure ermittelt, ein Gehalt, der bei der Kalibestimmung keinen merkbaren Fehler gibt. Auch aus den später angeführten Zahlen ist zu schließen, daß der Gehalt der Nitrophoskaproben an löslicher Kieselsäure nicht bedeutend ist. Nach der „Industriemethode" wird das nur mit Wasser ausgekochte Nitrophoska mit Bariumhydroxyd im Überschuß versetzt, wodurch Schwefelsäure und Phosphorsäure abgeschieden werden. Im Filtrat wird dann der Bariumüberschuß mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat gefällt und ein Teil des Filtrates, unter Zusatz von Salzsäure, eingedampft. Nach Abrauchen der Ammonsalze wird das Kali als Perchlorat zur Wägung gebracht. Beim Kochen mit Salzsäure müßte mehr Kieselsäure, wenn vorhanden, in Lösung gehen. Die übereinstimmenden Zahlen in der folgenden Tabelle können als Beweis dafür gelten, daß auch bei diesen Proben der Kieselsäuregehalt gering ist.

In Probe 1 war von dem Werk[1]) ein Kaligehalt von 22,11% ermittelt worden. Die anderen Proben waren Lieferungsproben. Nach den verschiedenen Verfahren wurden folgende Kaliwerte gefunden:

Nr.	Industriemethode %		Lösen in Salzsäure %		Lösen in Wasser %	
1	22,25 22,24	22,25	22,26 22,34	22,30	22,31 22,27	22,29
2	21,90 21,85	21,88	21,96 22,13	22,05	22,09 21,90	22,00
3	21,63 21,62	21,63	21,82 21,63	21,73	21,79 21,81	21,80
4	22,34 22,08	22,21	22,09 22,23	22,16	22,09 22,08	22,09

Nach der „Industriemethode" sind die Ammonsalze leicht abzurauchen, der Endpunkt ist scharf zu erkennen. Obwohl beim Kochen mit Wasser verhältnismäßig wenig Phosphat von dem Nitrophoska gelöst wird, ist der Zusatz von Salpetersäure bei der von mir angegebenen Arbeitsweise zu empfehlen. Das Abrauchen in der Kalischale hat — im Gegensatz zur Platinschale, die für diesen Zweck überhaupt nicht ver-

[1]) Vom Werk Oppau der I. G. Farbenindustrie zur Verfügung gestellt.

wendet werden darf — den Vorteil, daß man mit dem Erhitzen im Hinblick auf eine etwa eintretende Verflüchtigung des Kaliumchlorids nicht allzu vorsichtig zu sein braucht.

4. Andere kalihaltige Mischdünger.

Bei Kaliammonsalpeter wird die Schwefelsäure in salzsaurer Lösung mit Bariumchlorid ausgefällt. Ammonnitrat läßt sich leicht abrauchen, ein Zusatz von Salpetersäure beim Eindampfen ist also unnötig.

Eine Probe Hakaphos enthielt Ammoniakstickstoff. Bei der Kalibestimmung[1]) müßte man demnach wie bei Nitrophoska verfahren. Da nur geringe Mengen von Schwefelsäure vorhanden sind, fällt man sie am besten in salzsaurer Lösung aus.

Erwähnt seien noch Versuche mit Stickstoffkalkphosphat. Die Blindbestimmung (5 *g*) beim Kochen mit Salzsäure ergab einen scheinbaren Kaliwert (Kieselsäure!) von 1,17 und 1,12%, ohne Salzsäure einen solchen von 0,12 und 0,13%. Wurde Chlorkaliumlösung zugesetzt (25,18% K_2O), so wurden im ersten Falle 26,40 und 26,31%, im zweiten 25,11 und 25,28% K_2O gefunden. Das Stickstoffkalkphosphat enthielt 9,29% durch Salzsäure lösliche Kieselsäure. Bei einer Mischung von Stickstoffkalkphosphat mit Kalisalz darf die Substanz also nicht mit Salzsäure, sondern nur mit Wasser ausgekocht werden.

Zusammenfassung.

Es werden in Anlehnung an bekannte Verfahren einfach ausführbare Arbeitsweisen für die Kalibestimmung in Mischdüngern gegeben. Das Abrauchen der Ammonsalze wird durch Zusatz von Salpetersäure wesentlich erleichtert.

Der Sulfatfehler (Einschließen von Kali durch das entstehende Bariumsulfat) kann bei den Mischdüngern keinen in Betracht kommenden Minderwert an Kali verursachen.

Nach den Ergebnissen liegt kein Grund vor, bei der Kalibestimmung in Mischdüngern den umständlichen Weg über die Kobaltmethode zu nehmen, um dann das Kali in dem Kobaltniederschlag als Perchlorat zur Wägung zu bringen.

[1]) Da die Probe versehentlich verunreinigt wurde, konnte keine Kalibestimmung ausgeführt werden.

Indirekte Sulfattitration mit Bariumchlorid unter Anwendung von Natriumrhodizonat (oder Tetrahydroxychinonnatrium) als Indikator in Lösung.

Von

August Mutschin und **Robert Pollak.**

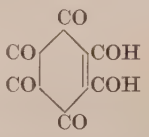
I. Mitteilung.

[Eingegangen am 2. November 1936.]

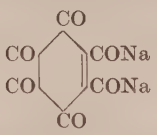
Wir haben bereits in einer früheren Arbeit[1]) eine Sulfattitrationsmethode unter Verwendung von Natriumrhodizonat als Indikator in Lösung angekündigt. Wegen des größeren Umfanges unserer Untersuchungen sollen ihre Ergebnisse in zwei getrennten Teilen veröffentlicht werden. Zunächst bringen wir Literaturangaben über die Indikatoren (Rhodizonsäure, Tetrahydroxychinon und ihre Natrium-, bezw. Bariumsalze), sowie eigene Feststellungen über die Bariumverbindungen, eine kritische Zusammenstellung bisheriger Arbeiten und die Schilderung der Grundlagen unserer Methode. Die nächste Mitteilung wird eine eingehende Darstellung unseres Verfahrens enthalten.

Die chemischen Eigenschaften der Indikatoren.

Rhodizonsäure, auch Dioxydichinoyl genannt, ist sowohl in festem Zustand als auch in wäßrigen Lösungen farblos und leicht zersetzlich. Man gibt ihr die Strukturformel:



und leitet auch die Salze von derselben Formel ab. Das Natriumsalz

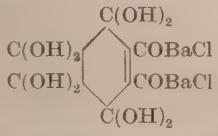


bildet zwei verschiedene Modifikationen, nämlich violette Nadeln und cantharidenähnlich glänzende Oktaeder. Wie die übrigen Alkalisalze der Rhodizonsäure ist es in Wasser mit gelbbrauner Farbe löslich, dagegen in Alkohol fast unlöslich. Wäßrige Natriumrhodizonatlösungen sind nicht lange haltbar. Bereits nach kurzer Zeit findet eine Zersetzung zu Krokonsäure statt. Dieselbe Zersetzungserscheinung tritt bei

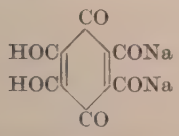
[1]) Diese Ztschrft. **106**, 385 (1936).

Erwärmung augenblicklich ein. Setzt man der Rhodizonatlösung Mineralsäure zu, so entfärbt sich die Lösung vollkommen (Bildung freier Rhodizonsäure). Durch überschüssige Kali- oder Natronlauge wird die gelbbraun gefärbte Alkalirhodizonatlösung heller gelb (Entstehung von Krokonsäurehydrür).

Das für die Indikation höchst wichtige Bariumsalz der Rhodizonsäure wurde schon von J. F. Heller[1]) als unlösliches, rotes Salz beschrieben. H. Will[2]) fand, daß sich die dunkelrote Farbe dieses Körpers nach Carminrot verschiebt, wenn man ihn mit konz. Salzsäure zusammen bringt. F. Feigl[3]) beschreibt in neuerer Zeit ein unlösliches leuchtend rotes, saures Salz, welches durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf Bariumrhodizonat entsteht. Diese Erscheinung dürfte mit der früher von Will beschriebenen identisch sein. Die Bildung eines sauren Salzes ist jedoch von Feigl nicht bewiesen worden. J. Lerch[4]) unterscheidet bereits zwei verschiedene Bariumsalze der Rhodizonsäure, ein dunkelrotes und ein carminrotes und gibt für jedes dieser beiden Salze eine andere Zusammensetzung an. Er nimmt ferner in gleicher Weise wie R. Nietzki und Th. Benckiser[5]) an, daß Bariumrhodizonat beim Auswaschen hartnäckig Bariumchlorid zurückhält. Nach F. Henle[6]) ist aber ein Molekül Bariumchlorid am Aufbau des Bariumrhodizonates beteiligt. Seine Zusammensetzung gibt Henle daher an mit $C_6O_6Ba.BaCl_2.4\,H_2O$ und die Strukturformel mit:



In ihren chemischen Eigenschaften weisen Tetrahydroxychinon und seine Salze große Ähnlichkeit mit den entsprechenden Rhodizonsäureverbindungen auf. Tetrahydroxychinonnatrium haben bereits R. Nietzki und Th. Benckiser[5]) als grünschillernde Nadeln von der Strukturformel:



beschrieben. Dem roten Bariumsalz gaben sie die Formel $C_6O_6H_2Ba$.

[1]) Ann. der Chem. **24**, 1 (1837); **34**, 232 (1840). — [2]) Ann. der Chem. **118**, 177 (1861). — [3]) Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2. Aufl., S. 255 (1935); vergl. diese Ztschrft. **66**, 50 (1925). — [4]) Ann. der Chem. **124**, 20 (1862). [5]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **18**, 499, 1833 (1885); vergl. diese Ztschrft. **79**, 1 (1930). [6]) Ann. der Chem. **350**, 330 (1906); vergl. diese Ztschrft. **79**, 1 (1930).

Die angeführten Arbeiten stammen größtenteils aus älteren Zeiten der organischen Chemie, wo die Kenntnisse über Komplexverbindungen und die Zusammenhänge zwischen Farbe und Konstitution sehr dürftig waren. Die angeführten Strukturformeln der einzelnen Körper sind daher unsicher und ergänzungsbedürftig. Um dies zu beweisen sei z. B. auf folgende Tatsachen verwiesen. Rhodizonsäure und Tetrahydroxychinon sind in wäßriger Lösung, ob ionisiert oder nicht, farblos. Alkali-Ionen sind ebenfalls farblos. Nichtsdestoweniger sind alle Alkalisalze dieser Körper, in festem Zustand oder in gelöster Form, intensiv gefärbt. Nach den heutigen Anschauungen nimmt man in solchen Fällen eine konstitutionelle Verschiedenheit zwischen Säure und Salz an. Man kann Rhodizonsäure sowie Tetrahydroxychinon im übertragenen Sinn als einfarbigen Indikator ansehen, denn so oft man die farblose Lösung z. B. mit Sodalösung neutralisiert, wird sie braungelb, beim nachfolgenden Ansäuern wieder farblos. Die Farbenumschläge kann man beliebig oft wiederholen, bis die parallel den vermuteten Konstitutionsänderungen verlaufende Selbstzersetzung der Rhodizonsäure (des Tetrahydroxychinons) diesem Spiel ein Ende setzt.

Für unsere Titrationsmethode waren, wie sich später herausstellte, einige Beobachtungen über die Bedingungen, unter denen es zur Bildung von violettrotem, bezw. braunrotem Bariumrhodizonat kommt, von größter Bedeutung. Die hierher gehörigen Versuche wurden folgendermaßen ausgeführt: Wir gaben in ein kleines Becherglas 2—6 *ccm* einer etwa 0,2 n-Bariumchlorid- oder -acetatlösung, verdünnten mit Wasser auf 10 *ccm*, fügten dann 0,5—1 *g* der verschiedenen Salze, die in der Tabelle Seite 11 angeführt sind, sowie 1 *ccm* frischbereiteter, gesättigter Natriumrhodizonatlösung zu und beobachteten, ob das zunächst gebildete braunrote Bariumsalz bestehen blieb oder aber der Übergang in bläulichrotes stattfand.

Aus den Versuchen Nr. 1—16 geht hervor, daß die bläulichrote Form überall dort entsteht, wo das zugesetzte Salz Cl' als Anion enthält. Hingegen hat das Kation des zugesetzten Salzes keinen wesentlichen Einfluß. Die einzige Ausnahme hiervon bildet Mercurichlorid, das aber bekanntlich in wäßriger Lösung praktisch nicht dissoziiert ist. In den Versuchen 11—14 waren von vornherein nur geringe Mengen Chlor-Ionen, herrührend von der vorgelegten Bariumchloridlösung, vorhanden. Die bei diesen Versuchen zugesetzten Salze und die geringe anwesende Cl'-Menge waren jedoch nicht imstande, die Bildung des bläulichroten Salzes zu bewirken. Um noch die geringe Cl'-Menge, welche durch vorgelegtes Bariumchlorid hereingebracht wurde, auszuschalten, verwendeten wir in Versuch Nr. 15 statt $BaCl_2$ Bariumacetat. Im Versuch Nr. 16 wurde zum Ba-Acetat-Rhodizonatgemisch Ammoniumchlorid zugesetzt, wodurch neuerlich der Einfluß der Chlor-

Ionen bestätigt wurde. In den Versuchen 8a und 9a machten sich Störungen durch das Kation des zugesetzten Salzes bemerkbar. Erst bei höherer Bariumchlorid-Konzentration in den Versuchen 8b und 9b konnte die Umwandlung der braunroten in die bläulichrote Bariumverbindung bemerkt werden.

Vers. Nr.	Art und Menge der verwendeten Ba-Lösung	Zugesetztes Salz	Entstehendes Reaktionsprodukt
1	2 *ccm* 0,2 n-$BaCl_2$-Lösung	—	braunrotes Ba-Salz
2	„ „ „ „ „	NH_4Cl	bläulichrotes „ „
3	„ „ „ „ „	NaCl	„ „ „
4	„ „ „ „ „	KCl	„ „ „
5	„ „ „ „ „	$CaCl_2$	„ „ „
6	„ „ „ „ „	$MgCl_2$	„ „ „
7	„ „ „ „ „	$MnCl_2$	„ „ „
8a	„ „ „ „ „	$ZnCl_2$	keine Reaktion
8b	6 „ „ „ „	„	bläulichrotes Ba-Salz
9a	2 „ „ „ „	$CdCl_2$	keine Reaktion
9b	6 „ „ „ „	„	bläulichrotes Ba-Salz
10	2 „ „ „ „	$HgCl_2$	braunrotes „ „
11	„ „ „ „ „	$NaNO_3$	„ „ „
12	„ „ „ „ „	NH_4ClO_4	„ „ „
13	„ „ „ „ „	NH_4NO_3	„ „ „
14	„ „ „ „ „	CH_3COONH_4	„ „ „
15	3 „ „ „ -$Ba(CH_3COO)_2$-Lösung	„	„ „ „
16	„ „ „ „ „	NH_4Cl	bläulichrotes „ „

Die Bildung der bläulichroten aus der braunroten Modifikation geht um so rascher von statten, je höher die Cl′-Konzentration ist. Um jedoch überhaupt eine Umwandlung zu erzielen, muß man von vornherein bereits eine beträchtliche Cl′-Menge anwenden.

Im Anschluß an die bereits geschilderten Versuche wurden noch zahlreiche andere Anionen auf ihre Wirkung bei der Bildung des bläulichroten Bariumsalzes geprüft. Es stellte sich hierbei heraus, daß Br′, J′, CNS′ und S_2O_3'' dasselbe Verhalten aufwiesen wie Cl′.

Alle hier erwähnten Erscheinungen konnten auch beim Tetrahydroxychinon beobachtet werden.

Bisherige Arbeiten.

Natriumrhodizonat sowie tetrahydroxychinonsaures Natrium sind bereits vor unseren Untersuchungen als Indikatoren für Barium- und Sulfattitrationen verwendet worden.

I. M. Kolthoff[1]) hat als erster Rhodizonat für die Bariumtitration, allerdings mit negativem Erfolg, zur Anwendung gebracht. Im Gegensatz dazu erhielten R. Strebinger und L. v. Zombory[2]) sowohl bei der Barium- als auch bei der indirekten Sulfattitration mit Rhodizonat gute Ergebnisse.

Ihre Bariumbestimmung wird wie folgt ausgeführt: Zur vorgelegten, etwa 0,5 n-$BaCl_2$-Lösung werden 1—2 *ccm* Alkohol, dann 5 Tropfen frisch bereiteter Natriumrhodizonatlösung zugesetzt. Die Titration wird unter beständigem Umrühren (Schütteln) bis zum Umschlag Rot-Gelb fortgesetzt, wobei 0,2 n-Na_2SO_4-Lösung als Maßflüssigkeit dient. Außer neutraler Sulfatlösung verwendeten die Verfasser auch eine 0,2 n-Ammonsulfatlösung, die so viel Salzsäure enthielt, daß sie eine etwa 0,3 n-Säurekonzentration aufwies, oder 0,25 n-H_2SO_4-Lösung. In saurem Medium soll ein scharfer Umschlag von Rot nach farblos auftreten.

Bei der indirekten Sulfattitration geben sie zu einer abgemessenen Menge etwa 0,5 n-$(NH_4)_2SO_4$-Lösung einen Überschuß an 0,5 n-$BaCl_2$-Lösung, worauf die bereits beschriebene Bariumtitration angeschlossen wird. Die doppelte Indikatormenge muß in Anwendung gebracht werden, wenn das Reaktionsvolumen 50 *ccm* übersteigt.

Hiervon völlig verschieden ist die Methode von W. C. Schroeder[3]), welcher eine direkte Titration von Sulfat mit $BaCl_2$ unter Anwendung von Tetrahydroxychinonnatrium als Indikator angibt. Danach werden 25 *ccm* Kesselspeisewasser (2—20 *mg* SO_4 enthaltend) gegen Phenolphthalein genau neutralisiert, mit 25 *ccm* Alkohol und Indikatorlösung versetzt, wodurch die zu titrierende Flüssigkeit dunkelgelb gefärbt erscheint. Man fügt hierauf unter kräftigem Schütteln tropfenweise 0,025 n-$BaCl_2$-Lösung aus einer Bürette hinzu, bis die Farbe der SO_4-Vorlage braun zu werden beginnt, dann noch 2—3 Tropfen, welche den Umschlag nach Rot bewirken. In einem Blindversuch muß festgestellt werden, welche Mengen 0,025 n-$BaCl_2$-Lösung notwendig sind, um unter sonst gleichen Bedingungen, aber bei Abwesenheit von SO_4'', die Rotfärbung hervorzurufen. Diesen Blindwert zieht man von der ersten Titration ab. Die Indikatorlösung bereitet man durch Auflösen einiger Zehntel Gramm Tetrahydroxychinonnatrium-KCl-Mischung, hergestellt durch Verreiben dieser Bestandteile im Verhältnis 1:400. Dieses Gemenge soll recht haltbar sein.

Wir haben dem Verfahren von Strebinger und v. Zombory[4]) besondere Aufmerksamkeit gewidmet, weil es am meisten bearbeitet, bereits vielfach variiert und auch schon wiederholt völlig abgelehnt worden ist.

---

[1]) Pharm. Weekbl. **62**, 1017 (1925); vergl. diese Ztschrft. **69**, 176 (1926). — [2]) Diese Ztschrft. **79**, 1 (1930). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 403 (1933); vergl. diese Ztschrft. **98**, 282 (1934). — [4]) a. a. O.

So haben auf mikrochemischem Gebiet M. G. Raeder[1]) und E. Ullgaard[2]) neue Modifikationen geschaffen; P. N. Grigorjeff[3]) verwendet die Methode von Strebinger und v. Zombory zur SO_3-Bestimmung im Zement, M. Kefeli und E. Berliner[4]) zur Schwefelbestimmung in Koks, Kohle und Anthrazit, B. Paschke[5]) zur Sulfatbestimmung in Wässern, M. L. Tschepelevetzki mit S. J. Posdniakov[6]) zur SO_4-Ermittlung in Düngemitteln und sonstigen technischen Produkten und R. B. Roschal[7]) zur S-Bestimmung in Sulfonierungsprodukten, allerdings nach einer eigenen Modifikation. Danach setzt man Natriumacetat, reichlich Ammoniumchlorid und Glycerin vor der Rücktitration des Bariumchloridüberschusses mit Schwefelsäure zu, wodurch bessere Umschläge als nach Strebinger und v. Zombory erzielt werden sollen.

I. M. Kolthoff[8]) bezeichnet die Barium- und auch die Sulfattitration von Strebinger und v. Zombory als völlig unbrauchbar. Er hebt hervor, daß er weder in wäßriger, noch in alkoholischer Lösung brauchbare Umschläge erhalten konnte. H. Reichelt[9]) versuchte vor allem, das schon wiederholt erwähnte Verfahren zur Sulfatbestimmung in Kesselspeisewasser anzuwenden. Er konnte aber, trotz Berücksichtigung aller, von den Verfassern angegebenen Bedingungen keinen brauchbaren Umschlag erhalten, sondern nur ein größeres Umschlagsintervall beobachten. Zusätze von Alkohol und Ammoniumacetat führten zu keiner Verbesserung der Indikation. Bei Titrationen in saurer Lösung beobachtete er eine dauernde Zerstörung des Indikators. In reinen Sulfatlösungen und sehr verdünnten Wässern erhielt er einigermaßen gute Endpunkte. Abfällige Kritik äußern auch A. Friedrich und S. Rapoport[10]), M. G. Raeder[11]), J. C. Giblin[12]) und R. B. Roschal[13]).

Die Nachprüfung der Methode von Strebinger und v. Zombory schien nach den bisher erwähnten, einander vielfach widersprechenden Angaben wünschenswert. Zunächst befaßten wir uns mit den Titrationen in saurer Lösung. Wir erhielten hierbei sehr schlechte Ergebnisse, denn die Feststellung des Endpunktes ist zumeist unmöglich. Durch mitgerissenes rotes Bariumrhodizonat erscheint das ausfallende Bariumsulfat rot gefärbt, und der Übergang von Rot in farblos tritt erst beim Ausreagieren des hartnäckig vom $BaSO_4$ festgehaltenen Bariumrhodizonats

[1]) Kongelige Norske Videnskabers Selskab Forhandlinger **5**, 32 (1932); vergl. diese Ztschrft. **94**, 275 (1933). — [2]) Biochem. Ztschrft. **274**, 181 (1934). [3]) Diese Ztschrft. **94**, 249 (1933). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **99**, 76 (1934). — [5]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **62**, 378 (1931); vergl. diese Ztschrft. **90**, 60 (1932). — [6]) Journ. Chem. Ind. **8**, 42 (1935); vergl. diese Ztschrft. **105**, 347 (1936). — [7]) Anilinfarben-Ind. [russ.] **4**, 37 (1934); vergl. diese Ztschrft. **102**, 204 (1935). — [8]) Die Maßanalyse, II, 2. Aufl., S. 272 (1931). — [9]) Chem. Ztg. **58**, 871 (1934); vergl. diese Ztschrft. **103**, 135 (1935). — [10]) Mikrochemie **14**, 41 (1933); vergl. diese Ztschrft. **105**, 347 (1936). — [11]) a. a. O. — [12]) Analyst **58**, 752 (1933); vergl. diese Ztschrft. **105**, 347 (1936). — [13]) a. a. O.

mit viel überschüssiger Schwefelsäure (Sulfatlösung) ein. Auf diese Erscheinung hat bereits Kolthoff[1]) hingewiesen. Das Titrationsergebnis ist auch in hohem Maße von der Zuflußgeschwindigkeit der Maßflüssigkeit abhängig, was schon Friedrich und Rapoport[2]) erwähnen. Wir erhielten Schwankungen von 3—20% gegen die wahren Sulfatbeträge. In neutraler Lösung lieferte uns dieses Verfahren nur bei SO_4-Beträgen bis 0,11 *g* und in einem Volumen bis 25 *ccm* brauchbare Ergebnisse. Bei größerem Fällungsvolumen, z. B. 50 *ccm*, sind alle Titrationen infolge schlechter Indikation unsicher und bei einem Volumen von 100 *ccm* sind überhaupt keine Umschläge zu sehen.

Unter den Arbeitsbedingungen von Strebinger und v. Zombory entsteht in neutraler Lösung die braunrote Modifikation des Bariumrhodizonats, deren Übergang in gelbes Natriumrhodizonat nur bei kleinem Volumen und bei einiger Übung gut zu erkennen ist.

Bei der Roschalschen Modifikation bildet sich violettrotes Bariumsalz, welches bessere Umschläge liefert. Für den Ammoniumchlorid- und Glycerinzusatz weiß Roschal keine Erklärung. Die Genauigkeit seines Verfahrens beträgt etwa 5%.

Nach unseren Untersuchungen über die Methode von Strebinger und v. Zombory müssen wir die völlig verneinende Kritik Kolthoffs auf saure Lösungen beschränken. Die Ausführungen sowohl von Reichelt als auch von Friedrich und Rapoport konnten wir bestätigen. Auf Grund der in neutraler Lösung gefundenen Titrationsverhältnisse können wir uns erklären, warum einzelne Autoren zu brauchbaren, andere zu mehr oder weniger unbrauchbaren Resultaten gelangt sind.

In einer neueren Arbeit nehmen Strebinger und v. Zombory[3]) zu einigen der hier bereits aufgezählten Veröffentlichungen Stellung, ohne jedoch die ihnen ungünstige Kritik in überzeugender Weise zu widerlegen. Eine Abänderung ihrer bisherigen Arbeitsweise kündigen sie an.

Die Schroedersche Methode haben wir gleichfalls nachgeprüft und hierbei folgende Feststellungen machen können: Bei diesen Titrationen ist kein scharfer Umschlag, sondern ein allmählicher Übergang von Gelb nach Braun und schließlich Rot zu bemerken. Da aber einige Tropfen 0,025 n-$BaCl_2$-Lösung mehr oder weniger keinen größeren absoluten Fehler verursachen, liefert diese Methode trotzdem bis zu Beträgen von etwa 10 *mg* SO_4 brauchbare Resultate. Darüber hinaus sind die Titrationsendpunkte bereits unsicher. Die Beschränkung auf kleine Sulfatbeträge ist wohl der Hauptnachteil dieser Methode.

---

[1]) a. a. O. — [2]) Mikrochemie **14**. 41 (1933); vergl. diese Ztschrft. **105**, 347 (1936). — [3]) Diese Ztschrft. **105**, 346 (1936).

Tetrahydroxychinonnatrium haben wir nach den Angaben von G. Gutzeit[1]) durch Oxydation von Inosit mit Salpetersäure und nachfolgendes Neutralisieren mit Soda hergestellt.

Aus dem Abschnitt über die bisherigen Arbeiten ist zu ersehen, daß alle erwähnten Verfahren verbesserungsbedürftig sind. Aus der eingehenden Schilderung der chemischen Eigenschaften der wiederholt erwähnten Indikatoren ist auch zu ersehen, daß ihre leichte Zersetzlichkeit große Schwierigkeiten bereitet. Inwieweit uns die Verbesserung der Indikation, die Erhöhung der Genauigkeit und allgemeinere Anwendung der Rhodizonat-(Tetrahydroxychinon-)methoden für die Zwecke der Sulfattitration gelungen ist, sollen der letzte Abschnitt dieser Mitteilung sowie eine weitere Arbeit zeigen.

Die Grundlagen unserer Methode.

Im Anschluß an die Untersuchung der Bildungsbedingungen wurde die Eignung der beiden verschieden gefärbten Bariumsalze für Indikationszwecke in folgender Weise untersucht.

Es wurde zunächst neutrale Bariumchloridlösung mit etwa 2% Ammoniumchlorid versetzt und Natriumrhodizonat zugefügt. Nach einiger Zeit bildete sich die blaurote Färbung. Nun wurde in die Lösung neutrale SO_4-Lösung tropfenweise einfließen gelassen und ständig gut geschüttelt. Ein allmählicher Übergang von Rot nach Gelb konnte jedoch erst bei Anwesenheit eines ziemlichen Überschusses an Sulfat erkannt werden.

Auf Grund der Erfahrungen, welche wir bei der Ausarbeitung der Tüpfelmethode gesammelt hatten[2]), glaubten wir berechtigt zu sein, diese unbrauchbare Indikation auf eine zu große Trägheit der Umsetzung zwischen Barium- und Sulfat-Ionen in Anwesenheit des Ammoniumsalzes zurückführen zu dürfen. Daher wurde das bereits bei der Tüpfelmethode in Anwendung gebrachte Mittel eines Acetonzusatzes auch hier versucht. Bei Anwesenheit größerer Acetonmengen wurde tatsächlich eine bedeutende Verbesserung des Umschlags erhalten. Als zweckmäßigster Betrag wurde etwa $^1/_3$ des Gesamtvolumens an Aceton verwendet.

Zu einigen *ccm* 0,2 n-$BaCl_2$-Lösung fügten wir $2\,g$ NH_4Cl und 35 *ccm* Aceton, hierauf noch Wasser bis zu einem Gesamtvolumen von 100 *ccm* hinzu. Nun wurde 1—1½ *ccm* gesättigter Natriumrhodizonatlösung zugesetzt, umgeschüttelt und noch 1—2 Minuten stehen gelassen. Nachdem sich der blaurote Farbton eingestellt hatte, wurde aus einer Bürette tropfenweise 0,2 n-$(NH_4)_2SO_4$-Lösung zufließen gelassen. Die Zuflußgeschwindigkeit wurde hierbei so gewählt, daß zwischen zwei aufeinanderfolgenden Tropfen immer ein Abstand von etwa 3 Sekunden blieb. Bei

[1]) Helv. Chimica Acta **12**, 725 (1929). — [2]) Diese Ztschrft. **106**, 385 (1936).

Wahrnehmung der ersten Veränderung des Farbtones von Blaurot nach Orangerot wurde die Titration sofort unterbrochen. Von nun an wurde immer nur 1 Tropfen Sulfatlösung zugesetzt, gut umgeschüttelt und dann wieder 1 Tropfen zugefügt usw., bis nach fortschreitender Aufhellung mit 1 Tropfen ein deutlicher Umschlag von Orange nach reinem Gelb wahrgenommen werden konnte.

In ähnlicher Weise wurden auch Versuche mit dem braunroten Körper angestellt. Es ergab sich dabei, daß dieser für die Indikation in Lösung nicht geeignet ist. Auch das bläulichrote Bariumsalz ist nur unter den bestimmten, bereits angeführten Bedingungen zum Anzeigen eines ersten Sulfatüberschusses geeignet. Zum Kenntlichmachen eines ersten Bariumüberschusses ist es aber ebenso ungeeignet wie der braunrote Körper, da zum Hervorrufen der Rotfärbung ein größerer $Ba^{\cdot\cdot}$-Überschuß notwendig ist.

Die Ammoniumchloridkonzentration spielt beim Entstehen des bläulichroten Bariumsalzes folgende Rolle: 1 *g* NH_4Cl je 100 *ccm* Volumen (35 *ccm* Aceton, 3 *ccm* 0,2 n-$BaCl_2$-Lösung, 1 *ccm* gesättigte Natriumrhodizonatlösung und 61 *ccm* Wasser) läßt erst nach einiger Zeit den blauroten Körper entstehen; bei Anwesenheit von 2 *g* NH_4Cl in 100 *ccm* entsteht er rascher, sind 3 *g* NH_4Cl anwesend, so entsteht er sofort. Größere Ammoniumchloridmengen als 3 *g* zeigen dasselbe Verhalten. An Stelle von NH_4Cl könnten auch andere Chloride verwendet werden (s. Tabelle S. 11). Da aber Ammoniumchlorid die geringsten Störungen bei Sulfatfällungen mit $BaCl_2$ hervorbringt, wurde stets NH_4Cl zur Erzeugung der blauroten Ba-Verbindung zugesetzt.

Das Aceton kann auch durch andere Lösungsmittel ersetzt werden. Es ergab sich, daß Zusätze einiger, mit Wasser mischbarer aliphatischer Alkohole (CH_3OH, C_2H_5OH, C_3H_7OH) die gleiche Wirkung wie Aceton hervorrufen. Glycerin an Stelle von Aceton erwies sich als ungeeignet.

Der Farbumschlag, welcher von Rot nach Gelb auf 1 Tropfen entsprechender Sulfatlösung scharf zu beobachten ist, kann bis zu einem gewissen Grade als reversibel angesehen werden. Allerdings ist zur Wiederherstellung der ursprünglichen Rotfärbung ein größerer $BaCl_2$-Überschuß notwendig.

Durch die Art der soeben beschriebenen Indikation war die Arbeitsvorschrift für die Titration des Sulfates in ihren Grundzügen bereits festgelegt.

Da die Indikationsreaktion nur den eintretenden Sulfatüberschuß, nicht aber einen beginnenden Bariumüberschuß scharf und empfindlich anzeigt, kam nur Rücktitration eines zu der Sulfatlösung hinzugefügten Bariumchloridüberschusses mit einer Sulfatlösung bekannten Gehaltes in Betracht. Als Zusätze bei der Titration standen mindestens 2% NH_4Cl und ungefähr $^1/_3$ des Volumens an Aceton von vornherein fest. Es blieb

also bloß noch übrig, die günstigsten Bedingungen für die indirekte Titration herauszufinden.

Zunächst war es notwendig, sich mit dem ersten Teilvorgang, der Fällung des Sulfates mit überschüssiger Bariumchloridlösung zu beschäftigen.

Bei den Versuchen über die direkte Titration von Sulfat nach der Tüpfelmethode[1]) hatte es sich bereits gezeigt, daß ein quantitativer Reaktionsablauf bei der Fällung einer neutralen Lösung in Gegenwart von Aceton in einem Guß eintritt. Einschlägige Titrationen nach der Tüpfelmethode zeigten, daß an dieser Tatsache auch die Anwesenheit eines Acetonbetrages von 35% nichts änderte. Auf Grund dieser Beobachtung wurde daher immer so gearbeitet, daß der neutralen Sulfatlösung, die mindestens 2% NH_4Cl und 35% Aceton enthielt, in einem Guß ein Überschuß an 0,2 n-$BaCl_2$-Lösung zugesetzt wurde. Hierauf wurde umgeschüttelt und ungefähr 1 *ccm* gesättigter, frisch bereiteter Natriumrhodizonatlösung aus einem Tropfrohr zugefügt. Nun wurde bis zum Auftreten des bläulichroten Farbtones gewartet und dann der Bariumüberschuß mit Sulfatlösung zurücktitriert.

Der zweite Teilvorgang, die Rücktitration des Bariumüberschusses mit Sulfatlösung, ließ bereits eine größere Anzahl von Ausführungsformen in Betracht ziehen, die alle auf ihre Eignung geprüft werden mußten.

Zunächst galt es, festzustellen, ob als Maßflüssigkeit Schwefelsäure oder neutrales Sulfat gewählt werden sollte.

Für die Anwendung von Schwefelsäure als Maßflüssigkeit waren zwei Möglichkeiten gegeben: 1. In saurer Lösung auf farblos zu titrieren. 2. In mit Natriumacetat abgepufferter Lösung auf Gelb zu titrieren. Bei Titrationen mit Schwefelsäure ohne Puffer zeigte es sich, daß der Endpunkt, infolge der Anfärbung des weißen Bariumsulfatniederschlags mit rotem Bariumrhodizonat, nicht genau erkennbar ist. Bei der Titration mit Schwefelsäure und Natriumacetatpuffer ergaben sich wohl brauchbare Umschläge, jedoch zeigte dieses Verfahren gegenüber der später ausgeführten Titration mit Alkalisulfatlösung keinerlei Vorteile, so daß mit Rücksicht auf das bei Fortlassung des Puffers vereinfachte System die Titration mit Alkalisulfatlösung vorgezogen wurde.

Bei Titrationen mit neutraler Maßflüssigkeit zeigten $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4 und K_2SO_4 nahezu gleich gute Verwendbarkeit. Da aber $NH_4^{\cdot}$ gegenüber $Na^{\cdot}$ oder $K^{\cdot}$ bei der $BaSO_4$-Fällung die geringsten Fehler verursacht, wurde unsere Methode nur unter Anwendung von $(NH_4)_2SO_4$-Lösung ausgearbeitet.

Um den Einfluß der Zuflußgeschwindigkeit von $(NH_4)_2SO_4$-Lösung bei der Rücktitration festzustellen, wurden, um jeden subjektiven Einfluß aus-

[1]) a. a. O.

zuschalten, Versuche unter automatischem Rühren ausgeführt. Sie zeigten, daß bei derselben vorgelegten Bariummenge und unter sonst gleichen Bedingungen derselbe Sulfatverbrauch erzielt wird, gleichgültig ob man die Zutropfgeschwindigkeit auf 1 Sekunde oder 8 Sekunden zwischen zwei aufeinanderfolgenden Tropfen der $(NH_4)_2SO_4$-Lösung bemißt. Fällung in einem Guß kommt hier nicht in Betracht, da die Umsetzung zwischen SO_4'' und Bariumrhodizonat eine Zeitreaktion ist. Aus vielen Versuchen ging hervor, daß ein Zutropfenlassen in Abständen von drei Sekunden für die praktische Ausführung der Titration am geeignetsten ist.

Brünn, Institut für analytische Chemie der deutschen technischen Hochschule.

Über die Bestimmung der Carbonathärte.

Von

Josef Bitskei.

Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut
der kgl. Ung. Pázmány Péter-Universität zu Budapest.

[Eingegangen am 17. November 1936.]

Die in unseren Tagen gebräuchliche Methode zur Bestimmung der Carbonathärte stammt von V. Wartha[1]). Die Ausführung hat sich mit der Zeit nur wenig geändert. Man mißt gewöhnlich 100 *ccm* des zu untersuchenden Wassers ab, fügt 1—2 Tropfen Methylorangelösung hinzu und titriert mit 0,1 n-Salzsäure, bis der erste rötliche Schein auftritt. Die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter, multipliziert mit 2,8, gibt die gesuchte Carbonathärte, in deutschen Graden ausgedrückt.

Diese schnelle und einfache Methode liefert aber häufig keineswegs befriedigende Resultate, und zwar hauptsächlich in Fällen von weichen, bezw. mäßig harten Wässern. Um größere Genauigkeit zu erreichen, haben Sydney A. Kay und Susan H. Newlands[2]) die Titrierung in der Hitze und die Verwendung von Methylrot als Indikator empfohlen.

Verlangt man größere Genauigkeit, so muß — meiner Ansicht nach — der Grund der Ungenauigkeit, die Kohlensäure, unbedingt entfernt werden.

Die Kohlensäure kann aus dem Wasser — im allgemeinen aus den Hydrocarbonat-, bezw. Carbonatlösungen — am zweckmäßigsten durch Eindampfen mit Borsäure entfernt werden. Durch die schwächere Borsäure kann nämlich die stärkere Kohlensäure infolge ihrer Flüchtigkeit ausgetrieben werden. Da aber die entstandenen Borate — die

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **13**, 1195 (1880); vergl. diese Ztschrft. **54**, 289 (1915). — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **35**, 445 (1916).

neuen Träger der Alkalität — mit Salzsäure unter Anwendung von Methylrot als Indikator sozusagen ohne Titrierfehler titriert werden können, scheint die Erhöhung der Genauigkeit selbstverständlich zu sein.

Es waren nur zwei Aufgaben zu lösen, und zwar 1. die zur Umwandlung nötigen, optimalen Borsäuremengen zu ermitteln und 2. die gebildeten Calcium- und Magnesiumborate in Lösung zu bringen.

Um die erste Aufgabe zu lösen, habe ich unter Anwendung von Methylrot als Indikator 0,1 n-Boraxlösungen titriert, und zwar unter Zusatz von verschiedenen Borsäuremengen. Die diesbezüglichen Daten sind die folgenden:

Menge der verwendeten 0,1 n-Boraxlösung	Volumen der mit dest. Wasser verdünnten Lösung	Menge der zugesetzten kryst. Borsäure	In Anwesenheit der Umschlagfarbe	
			abgelesene Bürettenstellung	verbrauchte 0,1 n-Salzsäuremenge
ccm	*ccm*	*g*	*ccm*	Tropfen
10	100	—	10,1	1
10	100	0,2	10,05—10,10	2
10	100	0,4	10,06—10,13	2
10	100	0,6	10,04—10,14	3
10	100	0,8	9,98—10,10	4
10	100	1,0	9,90—10,10	7

Obwohl die störende Wirkung der im Überschuß anwesenden Borsäure geringer ist, als die der Kohlensäure, darf sie jedoch keineswegs außer Acht gelassen werden, hauptsächlich bei höheren Konzentrationen. Glücklicherweise sind die empirisch ermittelten, zur Umwandlung nötigen Borsäuremengen, welche als optimale Mengen betrachtet werden können, wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist, nicht zu groß.

Die Menge von Bicarbonat, in 0,1 n-Lösung ausgedrückt,	Zur Umwandlung nötige optimale Borsäuremenge
ccm	*g*
Zwischen 0—5	0,2
„ 5—10	0,4
„ 10—15	0,6
„ 15—20	0,8

Mit Rücksicht darauf, daß nach der Umwandlung nur ein Bruchteil dieser verwendeten Borsäuremengen als Überschuß betrachtet werden kann, ist leicht einzusehen, daß das Umschlagsintervall genügend eng bleibt.

Hinsichtlich der zweiten Aufgabe muß bemerkt werden, daß der Rückstand einerseits an der Wandung der Porzellanschale stark haftet und anderseits schwer löslich ist. Alle beiden Hindernisse können aber dadurch aus dem Wege geräumt werden, daß man dem zu untersuchenden Wasser je 100 *ccm* 1 *g* Natriumchlorid zugibt. Aus dem vorher Gesagten folgt direkt die Arbeitsweise.

Arbeitsweise: Um den ungefähren Verbrauch an Säure zu bestimmen, werden zuerst 100 *ccm* Wasser unter Anwendung von Methylorange mit 0,1 n-Salzsäure titriert. Aus der Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter — welche ebensoviel 0,1 n-Bicarbonatlösung entsprechen — kann mit Hilfe der obigen Zusammenstellung die optimale Borsäuremenge ermittelt werden. Man mißt jetzt 100 *ccm* Wasser in eine weiße Porzellanschale von etwa 14 *cm* Durchmesser ab und dampft nach Zufügung von 1 *g* Natriumchlorid und der vorher ermittelten optimalen Borsäuremenge auf einem Wasserbad ein. Nachdem der Rückstand mit etwa 80—100 *ccm* heißem dest. Wasser aufgenommen worden ist, titriert man gleich die mit 3 bis 4 Tropfen Methylrotlösung gefärbte Flüssigkeit unter fortwährendem Umrühren mit einem Glasstab unter Benutzung einer 0,1 n-Salzsäure auf Rosa. Um die Genauigkeit dieser Methode beurteilen zu können, sind die folgenden Daten zusammengestellt:

Bezeichnung des untersuchten Wassers	Ungefährer Verbrauch an 0,1 n-Salzsäure *ccm*	Zugegeben: kryst. Borsäure *g*	Zugegeben: Natriumchlorid *g*	Verbrauch an 0,1 n-Salzsäure *ccm*	Carbonathärte in deutschen Graden	Abweichung vom Mittelwert in Graden
Brunnenwasser aus Pilisszentiván	3,4	0,2	1	3,14	8,79	— 0,06
		0,2	1	3,16	8,85	± 0,00
		0,2	1	3,18	8,90	+ 0,05
				Mittelwert	8,85	
Brunnenwasser aus Piliscsaba	8,3	0,4	1	8,06	22,57	± 0,00
		0,4	1	8,07	22,60	+ 0,03
		0,4	1	8,05	22,54	— 0,03
				Mittelwert	22,57	
Brunnenwasser aus Solymár	7,6	0,4	1	7,45	20,86	— 0,06
		0,4	1	7,49	20,97	+ 0,05
		0,4	1	7,48	20,94	+ 0,02
				Mittelwert	20,92	

Die durchschnittliche Abweichung vom Mittelwert ergibt sich also aus den obigen Versuchsdaten zu etwa $\pm$ 0,03 deutschen Graden.

Die Einstellung der 0,1 n-Salzsäure geschieht zweckmäßig mit Kaliumbicarbonat, und zwar auf folgende Weise:

Man wägt 1 *g* Kaliumbicarbonat zur Analyse ab, löst in einem Meßkolben von 100 *ccm* und füllt mit dest. Wasser bis zur Marke auf. Nach genügendem Umschütteln mißt man 10—20 *ccm* dieser Lösung in eine weiße Porzellanschale ab und versetzt mit der entsprechenden optimalen Borsäuremenge. Nach einem Zusatz von 5—10 *ccm* dest. Wasser wird die Mischung auf dem Wasserbad eingedampft. Der Rückstand wird dann mit etwa 80—100 *ccm* heißem dest. Wasser aufgenommen und unter Anwendung von Methylrot als Indikator mit der einzustellenden 0,1 n-Salzsäure wie oben titriert.

Die Brauchbarkeit des Kaliumbicarbonates als Urtiterstoff bei der oben angegebenen Arbeitsweise zeigen die folgenden Versuchsdaten:

Menge von Kaliumbicarbonat, ausgedrückt in 0,1 n-Lösung,		Menge der verwendeten Borsäure	Verbrauch an 0,1 n-Salzsäure
mg	*ccm*	*g*	*ccm*
50	5	0,2	5,00
100	10	0,4	10,00
150	15	0,6	14,95
200	20	0,8	19,95

Es soll zum Schluß noch bemerkt werden, daß diese Methode dadurch bedeutend abgekürzt werden kann, daß das zu untersuchende Wasser nicht eingedampft, sondern nach Zugabe der optimalen Borsäuremenge 5 min lang gekocht wird. Dadurch leidet aber selbstverständlich die Genauigkeit.

Zusammenfassung.

Es wurde auf Grund der Fähigkeit der Borsäure, Hydrocarbonate zu zersetzen, eine Bestimmungsmethode der Carbonathärte ausgearbeitet, deren Arbeitsweise angegeben wird.

Budapest, November 1936.

Über den Nachweis von Halogen (Chlor, Brom) in organischen Stoffen.

Von

L. Rosenthaler, Bern.

[Eingegangen am 27. Oktober 1936.]

Von organischen Chlorderivaten ist es bekannt, daß sie bei der Verbrennung Kohlenstoffoxychlorid und Chlorwasserstoff bilden können. Entsprechendes gilt von den Bromverbindungen. Läßt man demgemäß die Gase, die sich bei der Verbrennung organischer Chlor- und Bromverbindungen bilden, auf ein Reagens einwirken, das die Kohlenstoffoxyhalogenide nebst Chlor- und Bromwasserstoff nachweist, so muß es möglich sein, Chlor und Brom in verbrennbaren organischen Stoffen nachzuweisen. Ein solches Reagens ist ein Gemisch von p-Dimethylamidobenzaldehyd und Diphenylamin, das, wie anscheinend zuerst von Vedder[1]) angegeben wurde, mit Phosgen eine orangegelbe Färbung gibt. Später hat dann A. Suchier[2]) gezeigt, daß es auch mit Chlorwasserstoff ebenso reagiert.

Als Träger für das Reagens verwendete ich Watte, die mit einer 1%igen azetonischen Lösung von p-Dimethylamidobenzaldehyd und Diphenylamin getränkt und dann an der Luft getrocknet wurde.

Zur Ausführung der Reaktion wurde folgendermaßen verfahren: Soweit weingeistige Lösungen der Halogenderivate zur Untersuchung gelangten, wurden diese in einem Porzellantopf entzündet. Dieser wurde während des Brennens mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen, durch dessen eine Bohrung eine bis nahe an den Boden des Topfes reichende Glasröhre, durch dessen andere Bohrung das rechtwinklig gebogene enge Ende einer kurzen, die Reagenswatte enthaltenden Chlorcalciumröhre geführt war. Diese wieder war mit einer schon vor Beginn des Brennens in Gang gesetzten Wasserstrahlpumpe verbunden. Feste Stoffe wurden meist in einem kleinen Tiegel erhitzt, bis sie brannten. Dann wurde der Tiegel nebst brennendem Inhalt rasch in den Porzellantopf gebracht; im übrigen wurde wie oben verfahren. Das erste Verfahren, das Verwenden weingeistiger Lösungen, wurde hauptsächlich bei den nicht oder schwer brennbaren Halogenverbindungen angewendet.

Der in der Reaktion entstandene gelbe Farbstoff, über dessen Konstitution, soweit mir bekannt, keine Angaben vorliegen, zersetzt sich mit Wasser unter Entfärbung, was in Zweifelsfällen zur weiteren Identifizierung dienen mag.

---

[1]) Medical Aspects of Chemical Warfare S. 80 (1925): nach M. Sartori, Die Chemie der Kampfstoffe, S. 56 (1935). — [2]) Diese Ztschrft. **79**, 183 (1930); daselbst auch Angaben über die Herstellung der nötigen Reagenspapiere.

Die zur Prüfung verwendeten halogenhaltigen Stoffe waren:

a) Chlorhaltige: Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Pentachloräthan, Hexachloräthan, Amylchlorid, Trichloräthylen, Dichlorhydrin, Mono-, Di- und -Trichloressigsäure, Trichlormilchsäure; p-Chlortoluol, o-, m- und p-Chlorkresol, p-Chlorbenzaldehyd, o- und p-Chlorbenzoesäure, Nitrobenzylchlorid, Chlornitrobenzolsulfosäure, Chloramin; Morphinhydrochlorid, o-Phenylendiaminhydrochlorid.

b) Bromhaltige: Amylbromid, Bromalhydrat, Monobromessigsäure, α-Brom-Isovalerylamid, Neuronal, Bromural; Bromsalicylsäure, Brom-m-Kresotinsäure, Bromanissäure, Brom-p-Oxybenzoesäuremethylester, Dibromdihydro-diäthyl-acetyl-Zimtsäureamid, Tribromphenol, m-Brom-Benzoesäure, Bromphenylglykolsäure, Bromacetophenon, Tribromanilin, Bromantipyrin, Eosin, Dibromuzarin, Bromfrangulin; p-Bromphenylhydrazin-hydrochlorid.

In allen diesen Fällen fiel obige Reaktion bejahend aus, mit der Ausnahme, daß sie bei den Chlorbenzoesäuren nicht regelmäßig eintrat. Dies hängt damit zusammen, daß sich diese Stoffe fast völlig verflüchtigen, ehe sie brennen, so daß sich die die Reaktion gebenden Verbrennungsprodukte nicht oder nur in solchen Spuren bilden, daß die Reaktion nicht eintritt. Die Verwendung weingeistiger Lösungen führte in diesen Fällen auch nicht zum Ziel, weil der Weingeist ohne die Chlorbenzoesäuren verbrennt. Besser schien das Mitverbrennen von Paraffin. Doch befriedigte auch dies Verfahren nicht restlos. Man wird also damit rechnen müssen, daß das Verfahren bei leicht flüchtigen, aber schwer entzündbaren Stoffen versagt. Das Eintreten des entgegengesetzten Fehlers, daß nämlich halogenfreie Stoffe die Reaktion geben, ist nach den mit einer größeren Zahl von halogenfreien Stoffen vorgenommenen Versuchen bei einwandfreier Beschaffenheit des Reagenses offenbar nicht zu befürchten. Die Reaktion trat zwar mit je einer Sorte Benzoesäure und Zimtsäure ein; doch zeigte es sich, daß beide Stoffe halogenhaltig waren. Das geschilderte Verfahren ist also in dieser Beziehung dem sonst meist in erster Linie zum Halogennachweis angewendeten Beilsteinschen Kupfer-Verfahren überlegen; es ist diesem dadurch unterlegen, daß es komplizierter und wohl auch weniger empfindlich ist. Immerhin ist es damit möglich, $^1{}_{40}$ *mg* Tetrachlorkohlenstoff (gelöst in 0,025 *g* Weingeist) nachzuweisen. Gelänge es, die Verbrennung in einer geschlossenen Apparatur durchzuführen, so ließe sich die Empfindlichkeit zweifellos erheblich steigern.

Fluorhaltige Stoffe, die ich nicht untersucht habe, weil ich keine besitze, dürften in dem geschilderten Verfahren ebenfalls eine positive Reaktion geben; mit jodhaltigen Stoffen wurden keine Versuche angestellt, weil es ein Kohlenstoffoxyjodid nicht gibt und der Jodwasserstoff in der Hitze leicht in seine Bestandteile zerfällt.

Über den Nachweis von Schwefel und Stickstoff in organischen Stoffen.

von

L. Rosenthaler, Bern.

[Eingegangen am 27. Oktober 1936.]

a) Nachweis von Schwefel.

Man kann den Schwefel organischer Stoffe dadurch nachweisen, daß man ihn zu schwefliger Säure verbrennt und diese durch ihre Einwirkung auf Jodsäure nachweist. Dadurch bildet sich bekanntlich zunächst freies Jod, das dann bei weiterer Einwirkung von schwefliger Säure zu Jodwasserstoff reduziert wird.

Ausführung des Verfahrens: Der zu untersuchende Stoff wird in ein weithalsiges Reagensglas eingeführt, das mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen wird, durch dessen eine Bohrung ein Glasrohr bis zum Boden des Glases geführt wird, während die zweite mit einem rechtwinklig gebogenen, bis zur Unterseite des Korkes geführten Glasrohr versehen wird. Letzteres ist mit einer Waschflasche verbunden, die eine 1%ige, mit Stärkekleister versetzte Jodsäurelösung enthält; die Waschflasche ist mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden. Diese wird bei Beginn des Versuchs in Gang gesetzt, darauf wird das Reagensglas erhitzt. Bei Gegenwart schwefelhaltiger Stoffe färbt sich dann der Inhalt der Waschflasche rasch blau. Die nach dem oben Ausgeführten weiter mögliche Entfärbung kommt praktisch nicht in Frage, da man wohl nie so viel Stoff anwenden wird, daß die hierfür nötige Menge von schwefliger Säure entsteht.

Nach diesem Verfahren wurden folgende schwefelhaltige Stoffe untersucht: Ammoniumrhodanid, äthylschwefelsaures Kalium, Sulfonal, Tetronal, Thiosinamin, Cystein; Phenolsulfosäure, α-Naphtholsulfosäure, Sulfanilsäure, guajakolsulfosaures Kalium, Sulfosalicylsäure, acetanilid-sulfosaures Natrium; p-Toluolsulfamid, Chloramin, Pantosept, Saccharin, Diphenylsulfoharnstoff, Diphenylthiocarbazon, Methylorange, Methylenblau, Oxychinolinsulfosäure, indigotinschwefelsaures Natrium, Eiweiß, Pepton, Oxyprotsulfosäure; Anilinsulfat, Chininsulfat, Cinchoninsulfat.

Mit Ausnahme von Pepton, Oxyprotsulfosäure und dem bei obiger Versuchsanordnung nicht verbrennenden indigotinschwefelsauren Natrium gaben alle erwähnten Stoffe die geschilderte Reaktion. Bei den Sulfaten erwies es sich als vorteilhaft, sie mit Kolophonium vermischt zu verbrennen.

Mit einer großen Anzahl schwefelfreier Stoffe trat die Reaktion nicht ein. Daraus geht hervor, daß Kohlenoxyd, das bekanntlich Jodsäure reduzieren kann, hier keine Fehlerquelle ist.

Ein anderes Verfahren zum Nachweis von Schwefel in organischen Stoffen beruht darauf, daß man sie mit Harnstoff (oder einem anderen

geeigneten N-haltigen Stoff) und Natrium erhitzt. Es bildet sich dann Rhodanid, das in bekannter Weise nachgewiesen wird.

b) Nachweis von Stickstoff.

Man kann zum Nachweis von Stickstoff in organischen Verbindungen so vorgehen, daß man sie im Gemisch mit Bleidioxyd erhitzt, die Verbrennungsgase in eine Sulfanilsäurelösung leitet und die entstandene Diazobenzolsulfosäure durch den roten Farbstoff nachweist, den sie mit α-Naphthol nach Alkalischmachen gibt. Es steht natürlich frei, irgend eine andere geeignete Reaktion zum Nachweis der salpetrigen Säure zu benutzen. Zur Ausführung des Verfahrens diente die im vorhergehenden geschilderte Anordnung, mit dem Unterschied, daß der Inhalt der Waschflasche eine Mischung von 5 Tropfen Sulfanilsäurelösung[1]) und 50 *ccm* Wasser war. Man läßt die Verbrennungsgase einige Minuten hindurchstreichen, setzt dann ein wenig festes α-Naphthol hinzu und macht zuletzt mit Natronlauge alkalisch.

Eine bejahende Reaktion trat mit folgenden Verbindungen ein: Acetamid, Harnstoff, Urethan, Succinimid, Acetessigester-Semicarbazon, Piperazin, Hexamethylentetramin, Dimethylglyoxim, Salicylaldoxim, Allylisopropyl-acetylcarbamid (Sedormid), Bromdiäthylacetylharnstoff (Adalin), Bromisovalerianylharnstoff (Bromural), Barbitursäure, Diäthylbarbitursäure (Veronal), Äthyl-tetrahydrophenyl-barbitursäure (Phanodorm), Äthylpiperidyl-barbitursäure (Eldoral), Theophyllin, Theobromin, Coffein, Harnsäure; m-Nitrophenol, o-Nitrobenzaldehyd, p-Nitranilin, p-Nitrobenzolazo-4-α-naphthol; Diphenylamin, Phenylhydrazin-hydrochlorid, Diphenylcarbazon, 1 - Aminobenzoyl - 2 - dimethyl - 3 - diäthylaminopropanol - hydrochlorid (Larokain), p-Dialloxy-äthenyl-diphenylamidin-hydrochlorid (Diokain), α-Butyl-oxycinchoninsäure-diäthyl-äthylendiamid-hydrochlorid (Perkain), p-Butylamino-benzoyl-dimethylaminoäthanol-hydrochlorid (Pantokain), p-Phenetolcarbamid (Dulcin).

Die Reaktion trat nicht ein mit: Methylamin-hydrochlorid, Glykokol, Hippursäure, Phenyläthylamin-hydrochlorid, Tyrosin, Tyramin, o-Dioxyphenyl-äthanolmethylamin (Adrenalin), Phenyl-methylaminopropanol (Ephetonin); Anilin, Sulfanilsäure, Acetanilid, Phenacetin, Dimethylaminoazobenzolsulfosäure, Diacetylaminoazotoluol, p-Aminobenzoyl-diäthylaminoäthanolhydrochlorid (Novokain), p-Aminobenzoyl-dimethylaminomethylbutanol - hydrochlorid (Tutokain), p-Aminobenzoyl-N-diäthyl-leucinolmethansulfonat (Panthesin); Chinolin, Oxychinolinsulfosäure, Phenylcinchoninsäuremethylester; Phenyl-dimethyl-isopyrazolon (Antipyrin), Isopropylantipyrin, Dimethylaminoantipyrin; Trimethyl-benzoyl-γ-oxypiperidin-hydrochlorid (Eukain B); Cinchonin, Strychnin, Veratrin; Pepton.

Die Versuche zeigen somit, daß die Reaktion nur mit einem Teil der N-Verbindungen eintritt und daß der positive oder negative Ausfall der Reaktion von der Konstitution der angewendeten Verbindungen abhängt. Wenn auch das Material für weitgehende Schlußfolgerungen noch zu gering ist, so kann doch vorläufig folgendes festgestellt werden:

[1]) 0,5 *g* Sulfanilsäure, 5 *g* Salzsäure, 100 *ccm* Wasser.

Die Reaktion fiel positiv aus mit den angewendeten Säureamiden und Säureimiden, insbesondere auch mit dem Harnstoff und allen Stoffen, welche Harnstoffreste enthalten (Barbitale, Purinderivate, Dulcin); auch die Nitroverbindungen gaben, wie zu erwarten war, eine bejahende Reaktion. Die Reaktion trat nicht ein mit den angewendeten aliphatischen und aromatischen Aminen und Aminosäuren und deren einfachen Derivaten, den zwei Azoverbindungen, den Chinolin- und Pyrazolderivaten. Auch der Piperidinkern scheint sich, nach dem Verhalten von Eukain B und Cinchonin zu schließen, verneinend zu verhalten, ebenso die komplizierteren N-haltigen Ringe, die dem Strychnin und dem Veratrin zugrundeliegen. Ob das Verfahren geeignet ist, zu Aussagen über Stoffe unbekannter Konstitution verwertet zu werden, können erst weitere Versuche mit einer beträchtlich größeren Anzahl von Stoffen zeigen.

Zum Schluß mag noch darauf hingewiesen werden, daß sich der Nachweis des Stickstoffs auch so erbringen läßt, daß man die Stoffe mit Natrium und Schwefel erhitzt und das so entstandene Rhodanid nachweist.

Azokupplung in der volumetrischen Analyse.

Von

A. Korolew und Katharine Rostowzewa.

Aus den Arbeiten des Laboratoriums des K. Woroschilow-Instituts für Erforschung organischer Halbfabrikate und Farbstoffe.

[Eingegangen am 13. Oktober 1936.]

Die Titrierung mit Diazoniumsalzen nach C. Schwalbe[1]) und H. Th. Bucherer[2]) gehört zu den kompliziertesten Verfahren der volumetrischen Analyse. Obgleich diese Methoden schon seit Jahrzehnten in vielen Laboratorien angewendet werden, bestehen in bezug auf die Technik der Arbeitsweise und die bei der Kupplung stattfindenden Nebenprozesse noch viele Unklarheiten, und es gelingt daher nicht in allen Fällen, zuverlässige Ergebnisse zu erhalten.

Die in unserem Laboratorium auf diesem Gebiet durchgeführte Arbeit beseitigt nicht sämtliche Mängel dieser Methode: z. B. liefern die Indikatoren auf Azo- und Diazokomponenten nicht bei allen Titrierungen übereinstimmende Ergebnisse, ferner ist in einer Reihe von Fällen der Endpunkt der Titrierung schwer zu erkennen usw.

Immerhin dürften die von uns in einzelnen Fällen in das Kupplungsverfahren eingeführten Veränderungen eine Erwähnung in der Fach-

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **38**, 3071 (1905); vergl. auch diese Ztschrft. **55**, 156 (1916). — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **20**, 877 (1907); vergl. diese Ztschrft. **55**, 154 (1916).

presse verdienen, da sie eine vollkommenere Titrierung mit Diazoniumsalzen gestatten als sie sonst unter den Bedingungen der angeführten Arbeiten möglich gewesen wäre.

a) Einzelne Azokomponenten bilden während der Titrierung mit Diazoniumsalz schnell koagulierende Azofarbstoffe. Letztere adsorbieren häufig bedeutende Mengen der Azokomponente, und der Verbrauch an Diazoniumsalzen sinkt. Um dieser Erscheinung vorzubeugen, hat man bis in die letzte Zeit entweder starke Verdünnungen angewendet oder aber, nach Abtitrierung des größten Teils der Azokomponente und darauffolgender Erwärmung des Becherglasinhalts auf 60—70°, eine Abkühlung, wonach die Titrierung fortgesetzt wurde.

Wir schalten die Adsorption durch Zusatz von Schutzkolloiden aus. Der während des Titrierungsprozesses entstandene Farbstoff koaguliert hierbei nicht, wodurch ein Arbeiten mit geringem Volumen ermöglicht wird. Dadurch erhöhen wir die Genauigkeit bei der Feststellung des Kupplungsendpunktes und die Reaktionsgeschwindigkeit.

Als Schutzkolloide verwenden wir Lösungen von Gummi arabicum oder Gelatine.

Die Tüpfelproben werden auf Filtrierpapier untersucht, das mit 30%iger Ammoniumchloridlösung angefeuchtet und später getrocknet wurde. Das Ammoniumchlorid bringt auf dem Papier den Farbstoff zum Koagulieren und man erhält eine farblose Tüpfelprobe.

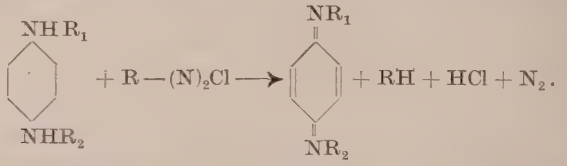
Beispiel der Analyse der Titrierung von β-Naphthol.

Man löst etwa 1,5 *g* β-Naphthol in 2 *ccm* Natriumhydroxydlösung (1:2) und 10—20 *ccm* warmem Wasser, kühlt ab und bringt auf ein Volumen von 100 *ccm*. Nun versetzt man 25 *ccm* der Lösung in einem Becherglas mit 25 *ccm* 20%iger Sodalösung, 2—3 *ccm* einer 5%igen Lösung von Gummi arabicum oder 5—8 *ccm* einer 0,5%igen Gelatinelösung und 50—60 *ccm* Wasser und titriert bei 3—5° C mit 0,1 n-Benzoldiazoniumsalzlösung. Der Endpunkt der Reaktion wird durch Tüpfeln auf Filtrierpapier bestimmt. Ergibt die farblose Lösung, auf dem mit Chlorammonium durchtränkten Papier zerfließend, rings um den aufgetragenen Tropfen der zu titrierenden Lösung mit 1 Tropfen Diazolösung eine Färbung, während eine Lösung der Azokomponente keine Färbung hervorruft, so wird die Titrierung fortgesetzt.

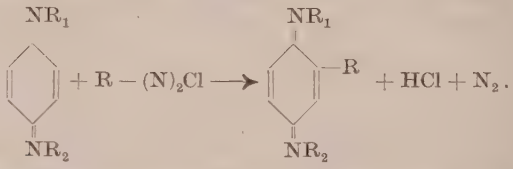
b) Bei der Titrierung leicht oxydierbarer Substanzen wird häufig das Diazoniumsalz unter Stickstoffentwicklung (Molenbildung) reduziert, und der analysierte Stoff oxydiert sich. p-Phenylendiamin und seine N-Derivate rufen, den Beobachtungen von I. I. Joffe und W. J. Soloweitschik[1]) zufolge, eine Zersetzung der Diazoniumsalze unter fast quanti-

[1]) Journ. allg. Chem. (russ.) **6**, Nr. 7, 977 (1936).

tativer Stickstoffentwicklung hervor, indem diese hierbei zu Chinondiiminderivate oxydiert werden nach dem Schema:



Die Chinondiiminderivate reagieren ferner mit Diazoniumsalzen, offenbar unter Bildung von Arylchinondiiminen nach dem Schema:



Bei einem Diazoniumsalzüberschuß kann auch die Bildung von Polyarylchinondiimin erfolgen.

Wie aus dem angeführten Schema zu ersehen ist, lassen manche Substanzen keine genaue Titrierung mit Diazoniumsalz zu. Den Angaben von G. I. Ostroschinskaja[1]) zufolge werden bei der Titrierung von p-Phenylendiamin mit Diazoniumsalz auf 1 *g*-Molekül Amine 3,86 bis 3,90 *g*-Mol. Diazoniumsalz verbraucht.

Wie in unserem Laboratorium durchgeführte Versuche erwiesen haben, lassen sich leicht oxydierbare Substanzen in Anwesenheit von Schwefel oder, was noch besser ist, einer Natriumthiosulfatlösung mit Diazoniumsalz titrieren. In diesem Fall ändert sich die Richtung des Prozesses, z. B. o- und p-Phenylendiamine reagieren unter diesen Bedingungen mit Diazoniumsalzen in streng stöchiometrischen Verhältnissen unter Bildung eines Farbstoffes: Auf 1 Mol. Amin wird 1 Mol. Diazoniumsalz verbraucht[2]).

Als Beispiel einer Analyse, bei der wir mit Erfolg eine Lösung von Schwefel in Pyridin und Natriumthiosulfat angewendet haben, beschreiben wir die Analyse einer Mischung von Phenylendiamin-Isomeren.

Um die Genauigkeit der Analyse ziffernmäßig zu veranschaulichen, geben wir die vollständige Beschreibung der von uns ausgeführten Analysen aller Isomeren.

---

[1]) Anilinfarben-Ind. (russ.) Nr. 7, 3 (1931); vergl. diese Ztschrft. **105**, 67 (1936). — [2]) DRP. 224024 Frdl. X, 884 (1909). Das Patent beschreibt die Technik der Kupplung mit Diazoniumsalz Methyl-3-amino-4-oxybenzol in Gegenwart von Natriumthiosulfat. Das ist der einzige uns aus der Fachliteratur bekannte Fall einer Kupplung in Gegenwart von Natriumthiosulfat.

Etwa 3—4 *g* eines Gemisches von Phenylendiamin-Isomeren werden in 8—10 *ccm* Essigsäure aufgelöst und mit Wasser auf ein Volumen von 250 *ccm* gebracht.

1. Bestimmung der Summe der Isomeren: 25 *ccm* der Lösung werden in ein Becherglas gebracht, mit 50 *ccm* einer 20%igen Lösung von Natriumacetat und 4—5 *g* Natriumthiosulfat oder 3—4 *ccm* einer gesättigten Lösung von Schwefel in Pyridin und 100 *ccm* Wasser versetzt und bei 5° mit p-Nitrobenzoldiazoniumsalz-Lösung titriert. 1 *ccm* 0,1 n-Diazoniumsalzlösung ist 10,808 *mg* Amin äquivalent.

2. Bestimmung einer m-Isomeren: 25 *ccm* der zu analysierenden Lösung werden in ein Becherglas gebracht, mit 50 *ccm* einer 20%igen Lösung von Natriumacetat und 100 *ccm* Wasser versetzt und mit einer 0,1 n-Benzoldiazoniumsalzlösung titriert. 1 *ccm* der 0,1 n-Benzoldiazoniumsalzlösung ist 10,808 *mg* m-Phenylendiamin äquivalent.

3. Bestimmung einer o-Isomeren nach O. Hinsberg[1]) durch Phenanthro-9,10-Phenazin:

25 *ccm* der zu analysierenden Lösung werden mit 10 *ccm* 30%iger Natriumbisulfitlösung, 5 *ccm* 80%iger Essigsäure und 200 *ccm* Wasser vermischt. Die Lösung wird zum Sieden gebracht und rasch mit 50 *ccm* einer Bisulfitverbindung von Phenanthrenchinon versetzt. Man läßt über Nacht stehen, dann wird der Niederschlag abfiltriert und bei 110° bis zu konstantem Gewicht getrocknet. 1 *g* Phenanthrophenazin ist 0,3884 *g* o-Phenylendiamin äquivalent.

Die Phenanthrenchinonlösung wird auf folgende Weise hergestellt: Man schüttet 0,5 *g* sorgfältig verriebenes Phenanthrenchinon langsam in eine Lösung von 0,6 *g* Natriumbisulfit in 1—1,5 *ccm* Wasser von 60°, mischt durch, fügt 100 *ccm* Wasser hinzu und filtriert.

Folgende Tabelle zeigt die Genauigkeit der Analyse.

	Gegeben Phenylendiamin aus der Mischung *g*				Gefunden Phenylendiamin in der Mischung *g*			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV
Meta-Isomere	0,2309	0,2247	0,1446	0,0000	0,2306	0,2248	0,1442	0,0000
Ortho-Isomere	0,0000	0,0372	0,0691	0,0000	0,0000	0,0372	0,0690	0,0000
Para-Isomere	0,0124	0,0241	0,0408	0,3325	0,0122	0,0238	0,0410	0,3320

[1]) Ann. der Chem. **237**, 327, 342 (1886).

Tüpfelmethode zum Nachweis von Osmium.

Von

N. A. Tananaeff und A. N. Romanjuk[1]).

Analytisches Laboratorium des Kiewer Industrie-Institutes.

[Eingegangen am 17. Oktober 1936.]

Die empfindlichsten Tüpfelreaktionen auf Filtrierpapier zum Nachweis von Osmium führt man mit Benzidin, bezw. mit Ferrocyankalium aus.

Ausführung: Der Nachweis erfolgt in der Weise, daß man einen Tropfen der zu untersuchenden Lösung auf Filtrierpapier gibt und ihn mit einem Tropfen einer gesättigten Lösung von Benzidin in Essigsäure betupft. Ist auch nur die geringste Menge OsmiumVIII in der zu prüfenden Lösung vorhanden, so tritt eine blaue Färbung auf, die sich über den ganzen Flecken verbreitet und allmählich ein violettes und zuletzt ein dunkelviolettes Aussehen annimmt. Ebenso führt man auch die Reaktion mit Ferrocyankalium aus, indem man einen Tropfen einer Lösung von Ferrocyankalium in Essigsäure auf den Tropfen der zu untersuchenden Lösung gibt. Hierbei tritt eine hellgrüne Färbung ein.

Die Empfindlichkeit dieser Tüpfelreaktionen auf Osmium ist sehr groß; in einem Tropfen von 0,001 *ccm* kann man noch $1 . 10^{-5}$ *mg* Osmium nachweisen.

Der Nachweis kleinster Mengen Osmium in der Größenordnung von annähernd Millionstel Bruchteilen eines Milligramms ist nur bei nachfolgender Arbeitsweise möglich. Den Tropfen der zu untersuchenden Lösung auf dem Filtrierpapier behandelt man in der Weise, daß man — wenn die Farbe nach der erstgenannten Arbeitsweise nicht auftritt — auf den Flecken ein kleines Kryställchen Benzidin bringt und dieses einige Male mit Essigsäure befeuchtet. Hierbei erscheint um das Kryställchen herum eine zarte hellblaue oder violette Färbung und allmählich nimmt auch das Kryställchen diese Farbe an.

Noch empfindlicher ist die Reaktion auf Osmium mit Benzidin, bezw. mit Ferrocyankalium bei Verflüchtigung des Osmiumtetroxyds. Den Nachweis führt man dabei in der Weise aus, daß man 1—2 *ccm* der zu untersuchenden Lösung in ein kleines Reagensglas gibt und dieses mit einem Stopfen verschließt, durch den ein kurzes, mit enger Öffnung versehenes Rohr führt. Die angefeuchtete Stelle auf dem Filtrierpapier, die man mit einem Tropfen der Benzidin- oder Ferrocyankaliumlösung in Essigsäure erhalten hat, bringt man auf die

[1]) Aus dem Russischen übersetzt von W. Dehio.

Tabelle.

Die mit Benzidin- und Ferrocyankaliumlösung durch Osmiumtetroxyd erhaltenen Färbungen nach dem Tüpfelverfahren und bei Verflüchtigung des Osmiums.

Konzentration g OsO_4/ccm	Volumen bei Verdünnung um das 10-, 100- und 1000fache ccm	g OsO_4 in einem Tropfen von 0,001 ccm g	Färbung, Bedingung und Zeit des Eintritts			
			Reaktion mit Benzidin		Reaktion mit Ferrocyankalium	
			Durch Tüpfelung	Durch Verflüchtigung	Durch Tüpfelung	Durch Verflüchtigung
0,01	0,02	1.10^{-5}	Dunkelgraublau-violett und sofort bei üblicher Ausführung	Graublau-violett, ohne Erwärmen in 1—3 min	Lasurblau, augenblicklich, Ausführung wie üblich	Grüner Flecken innerhalb 2—3 min
0,001	0,2	1.10^{-6}	Dunkelblaugrau-violett, sofort	Graublau-violett, bei Erwärmung in 1—3 min	Wie oben	Weniger scharfe Färbung des Fleckens in 2—3 min
0,0001	2	1.10^{-7}	Hellblau-violett bei wiederholter Tüpfelung in 1—2 min	Weniger deutliche Färbung bei 5 minutenlangem Kochen	Grünliche Färbung in 1 min	Ein grüner Ton des Fleckens innerhalb 5 min
0,00001	20	1.10^{-8}	Kaum bemerkbare blaue Färbung, die sich beim Auftragen eines Benzidinkrystalls verstärkt, unter gewöhnlichen Bedingungen in 5 min	Kaum bemerkbarer violetter Rand in 10 min	Kaum bemerkbare grünlichblaue Tönung in 5 min	Kaum bemerkbarer grüner Rand in 10 min

Öffnung des Glasrohres, wobei besonders darauf zu achten ist, daß bei Benutzung von Ferrocyankaliumlösung der Flecken noch feucht sein muß. Dann erhitzt man die Flüssigkeit im Röhrchen bis zum Kochen, wobei sich Osmiumtetroxyd mit den Dämpfen verflüchtigt und in einer halben Minute die violette (bei Benzidin) oder grüne (bei Ferrocyankalium) Färbung hervorruft. Die Resultate, die wir bei verschiedenen Versuchen nach dieser Methode, sowohl nach dem Tüpfelverfahren, als auch bei Verflüchtigung des Osmiumtetroxyds erhielten, sind in der Tabelle Seite 31 zusammengestellt.

Osmiumtetroxyd läßt sich auch an seinem charakteristischen Geruch erkennen; jedoch beweist der Nachweis von Osmium in Gegenwart der Kationen der verschiedenen Gruppen nach den beschriebenen Reaktionen die große Empfindlichkeit der Tüpfelreaktion. Beispielsweise läßt sich Osmiumtetroxyd auch bei Anwesenheit von Ammonium, Magnesium, Barium und Strontium, sowie in Gegenwart der Kationen der Platingruppe, der Schwermetalle und überhaupt in Gemischen aller Kationen nachweisen. Eine Ausnahme bilden nur Mischungen, in denen Zinn, Antimon und Arsen in dreiwertiger Form enthalten sind, da sie reduzierend wirken.

Zusammenfassung.

1. Osmium läßt sich durch seinen Geruch erkennen.

2. Der Nachweis von Osmium gelingt mit Lösungen von Benzidin oder Ferrocyankalium in Essigsäure. Beide Reaktionen sind gleich empfindlich.

3. Als allgemeine Reaktion zum Nachweis von Osmium in Lösungen dient die Wirkung seiner Dämpfe auf Flecken, die von Lösungen von Benzidin oder Ferrocyankalium in Essigsäure auf Filterpapier erhalten werden. Die Benzidinflecken färben sich dabei dunkelviolett, die Ferrocyankaliumflecken hellgrün.

4. Bei Anwesenheit von Ru, Au, Ag erhält man bei der Tüpfelung mit Benzidinlösung die gleichen Färbungen. Sie stören aber nicht bei Ausführung der Reaktion in der Modifikation, die sich auf die Flüchtigkeit von Osmiumtetroxyd gründet.

5. Die Empfindlichkeit beider Reaktionen beträgt in einem Tropfen von 0,001 *ccm* $= 1.10^{-8}$ *g*.

6. Die Empfindlichkeit in Gegenwart aller Kationen, berechnet auf metallisches Osmium, schwankt von $0{,}8.10^{-6}$ bis $0{,}8.10^{-7}$ *g* in 0,001 *ccm*.

7. Die Ausführung der Reaktionen in Gegenwart aller Kationen beansprucht nach Herstellung der Lösungen für beide Arbeitsweisen 1 bis 10 Minuten.

Über quantitative Fällungen bei extremen Konzentrationen V.

Von

V. Njegovan und V. Marjanović.

Eine Erwiderung an I. M. Kolthoff.

[Eingegangen am 16. November 1936.]

In der neuesten Zeit sind in dieser Zeitschrift mehrere Abhandlungen von D. Balarew, von Z. Karaoglanov und von I. M. Kolthoff erschienen[1]), welche die alte Frage von den Verunreinigungen analytischer Niederschläge behandeln. Wir wollen uns hier nicht in eine Diskussion einlassen, da wir in unseren Arbeiten[2]) einen ganz anderen Weg eingeschlagen haben; wir bemühten uns einfach, die Bedingungen aufzusuchen und zu sichern, unter denen die Niederschläge praktisch frei von allen Verunreinigungen erhalten werden können.

Trotzdem möchten wir eine Stelle in dem Aufsatz I. M. Kolthoffs nicht unbeachtet lassen, da dort eben über diese Bedingungen zur Ausscheidung sehr reiner Niederschläge gesprochen wird. Und diese möchten wir berichtigen.

So bringt I. M. Kolthoff[3]) als Schlußfolgerung seiner Erörterungen folgendes: „Aus obigen Betrachtungen haben wir[4]) die Regel abgeleitet, daß sehr reine Niederschläge allgemein erhalten werden, wenn sie unter den analytisch ungünstigsten Bedingungen gebildet wurden: Kalt Fällen aus konzentrierten Lösungen. Der erste, fein verteilte, sehr unreine und unvollkommene Niederschlag ist einem ausgesprochenen Alterungsprozeß ausgesetzt. Verdünnen nach dem Fällen, Zusatz einiger Chemikalien, wenn zulässig, zum Erhöhen der Löslichkeit (z. B. durch Zugabe von Salzsäure beim Bariumsulfat) und Digerieren über Nacht. Während dieser Zeit tritt eine ausgesprochene Umkrystallisation auf und die entstandenen Krystalle sind verhältnismäßig rein. [Siehe die experimentell gefundenen Werte bei Calciumoxalat von I. M. Kolthoff und E. B. Sandell[5])]].

In ihrem Lehrbuch bringen I. M. Kolthoff und E. B. Sandell[6]) eine teilweise widersprechende Ansicht: „The special digestion method of obtaining barium sulfate in which the precipitation is made in a cold concentrated solution, and the mixture ist heated in the presence of a low concentration of hydrochloric acid after the dilution, has not been

[1]) Vergl. auch A. Giacalone und F. Russo, Gazz. chim. ital. **66**, 631 (1936). — [2]) Diese Ztschrft. **73**, 271 (1928); **74**, 191 (1928); **82**, 154 (1930); **89**, 112 (1932); **93**, 353 (1933). — [3]) Diese Ztschrft. **104**, 332 (1936). — [4]) Von uns gesperrt. — [5]) Journ. Physical Chem. **37**, 443, 459 (1933); vergl. diese Ztschrft. **104**, 322, 327 (1936). — [6]) Textbook of Quantitative Inorganic Analysis S. 310 (1936).

studied sufficiently to enable it to be said whether or not this procedure gives a purer precipitate than the ordinary method, although there are indications that this method may be of value". Dabei zitieren die Verfasser nur unsere Arbeiten aus dem Jahre 1928, während sie die späteren bis zum Jahre 1933 unbeachtet lassen.

P. P. von Weimarn[1]) hat schon vor mehr als 20 Jahren gefunden, daß die Niederschläge, die sich aus maximalen Konzentrationen abscheiden, nach einer gewissen Zeit eine Kornvergrößerung zeigen, die von einer „Selbstreinigung" der Krystalle begleitet wird. Angeregt durch diese Beobachtung P. P. von Weimarns haben wir bisher die Abscheidung des Bariumsulfates zur Bestimmung der Sulfate und die Bestimmung des Magnesiums als Magnesiumpyrophosphat studiert und veröffentlicht.

Aus unseren Arbeiten und aus obigen Zitaten I. M. Kolthoffs geht deutlich und unbestreitbar hervor, daß wir vor I. M. Kolthoff genau und klar die Prinzipien zur Ausscheidung praktisch formelreiner Niederschläge durch Fällen aus extremen Konzentrationen und nachheriges Umkrystallisieren angegeben haben. In diesen Arbeiten haben wir genau die Leistungsfähigkeit unserer Methoden angegeben. Unter anderem zeigten wir auch, daß die Bestimmung der Sulfate, sogar in Gegenwart von Eisen, Werte liefert, deren Fehler unterhalb 5 je Tausend liegen. Ähnliche Genauigkeit erhielten wir auch bei der Magnesiumbestimmung.

Die Bestimmung der Sulfate und des Magnesiums gehört heute in unserem Laboratorium zu den einfachsten und leichtesten Analysen, so daß das quantitative Praktikum gerade mit diesen Aufgaben beginnt, wobei der Natriumsulfatlösung fast regelmäßig eine mehr oder weniger große Menge Ferrichloridlösung zugesetzt wird.

Wir hoffen, bald auch Methoden zur Bestimmung der Phosphate als Magnesiumpyrophosphat und des Mangans als Pyrophosphat veröffentlichen zu können.

Zagreb (Jugoslavien), Institut für analytische Chemie an der Universität.

Über einen neuen Farbnachweis für Magnesium.

Von

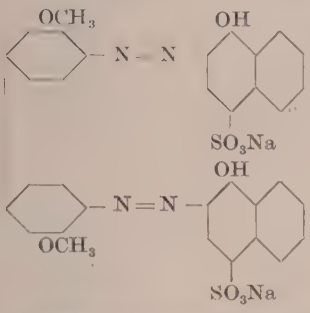
Edwin Eegriwe.

[Eingegangen am 16. November 1936.]

An einigen Azofarbstoffen konnte die Beobachtung gemacht werden, daß sie als Reagenzien auf Magnesium ihre beste Wirksamkeit nicht in Natronlauge, wie es sonst bei anderen Farbstoffreagenzien des Magnesiums der Fall ist, entfalten, sondern in ammoniakalischer Lösung,

[1]) Die Allgemeinheit des Kolloidzustandes S. 141 (1925).

und daß sie auch hinsichtlich der Empfindlichkeit des Nachweises jenen nicht nachstehen. Da ein solches Verhalten in manchen Fällen Vorteile für den Nachweis von Magnesium mit sich bringen kann, sei ein solches Reagens näher beschrieben. Es handelt sich hierbei um den Farbstoff Benzoazurin G (nach Schultz-Lehmanns Farbstofftabellen, 7. Aufl.,



Farbstoff Nr. 497) von obenstehendem Aufbau. Die verdünnte wäßrige Lösung dieses Farbstoffes weist blauviolette Färbung auf, gibt mit Ammoniak Rosafärbung und färbt Magnesiumhydroxyd violettblau bis blau an. Ähnlich verhalten sich die Farbstoffe Benzoazurin 3 G, Kongoblau 2 B, Brillantazurin B (entsprechend den Farbstoffnummern 496, 499 und 500). Sie bewähren sich aber nicht so gut.

Ausführung und Empfindlichkeit des Nachweises.

Als Reagens dient eine 0,1%ige wäßrige Farbstofflösung. Zur Ausführung der Reaktion gibt man im Reagensglas zu 1 Tropfen der zu prüfenden, gegenüber Lackmus neutralen, ammonsalzfreien Lösung 1—2 Tropfen Reagenslösung und mehrere Tropfen bis 1 *ccm* konzentriertes (25%iges) Ammoniak hinzu. 0,5 γ Mg geben mit 1 Tropfen Reagenslösung in 0,5 *ccm* Flüssigkeit noch eine Blaufärbung. Mit 0,2 γ Mg, 1 Tropfen Reagenslösung, in einem Gesamtvolumen von 0,5 *ccm*, erhält man noch eine Hellviolettfärbung.

Grenzkonzentration für die Blaufärbung ist 1:90000. Größere Magnesiummengen geben sofort einen violettblauen Niederschlag, kleinere violettblaue Färbung der Flüssigkeit. Da die Reaktion in Gegenwart anderer Kationen etwas verzögert wird, tritt bei Vorhandensein kleiner Mengen Magnesium die Endfärbung nicht sofort auf, sondern erst allmählich über eine Reihe von Zwischenfärbungen von Rosa über Hellrötlichviolett, Hellviolett nach Hellviolettblau (mit verhältnismäßig reineren verdünnten Magnesiumsalzlösungen noch weiter nach rein Hellblau). Das Auftreten einer sofortigen violettblau gefärbten Fällung oder einer durch obige Farbübergänge gekennzeichneten Violettblau- oder Blaufärbung der Flüssigkeit ist für den Nachweis von Magnesium charak-

teristisch, da unter Einhaltung der Reaktionsvorschrift ein solches Verhalten bei anderen Kationen nicht beobachtet werden konnte.

Verhalten anderer Kationen und Nachweis von Magnesium neben solchen.

Kleinste Mengen Kupfer, kleine Mengen Kobalt und größere Mengen Nickel müssen von vornherein ausscheiden, da sie infolge von Komplexbildung, bezw. Bildung von basischem Salz (Co) Blaufärbung geben. Neben kleineren Mengen Nickel, die für sich bei der Reaktion nur Violettfärbung geben, ist das Magnesium noch nachweisbar.

Mit einer Reihe von anderen Kationen, und zwar mit je 1 Tropfen Lösung, 2 Tropfen Reagenslösung und konz. Ammoniak, erhält man folgende Färbungen der Niederschläge: $Be^{..}$, $Sb^{...}$, $Al^{...}$, $Sn^{....}$, $Ti^{....}$ — weißliche, $Zr^{....}$ — anfangs rosafarbene, spätere weißliche. $La^{...}$, $Th^{....}$ — rosafarbene. $Pb^{..}$ — violettfarbene, $Bi^{...}$ — bläuliche. Letztere Färbung beim Wismut wird nur aus einer sauren Lösung erhalten: geht man von einer neutralisierten aus, wie es der Nachweis von Magnesium verlangt, so erhält man keine Reaktion, da beim Neutralisieren Bi aus der Lösung entfernt wird.

Zur Prüfung der Nachweisbarkeit von Magnesium neben anderen Kationen wurde der Nachweis von 1,8 γ Mg unter Anwendung von 2 Tropfen Reagenslösung neben verschiedenen Mengen anderer Kationen in 2 *ccm* Gesamtvolumen des Lösungsgemisches untersucht. Die das Fremdkation und Magnesium enthaltende Lösung wurde zunächst, falls sie nicht neutral war, neutralisiert (mit Natronlauge, bezw. Salzsäure): ein etwa entstehender Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat auf Mg geprüft. Die nachstehende Zusammenstellung gibt Aufschluß über die Nachweisbarkeit von 1,8 γ Magnesium neben einer Reihe von Kationen. Die Beobachtungsdauer betrug 10 Minuten.

1,8 γ Mg sind durch Violettblaufärbung der Lösung noch nachweisbar

neben	der	350fachen[1])	Menge	Pb
..	..	21000	„	„	Cd
..	..	5	„	„	Mn
.	..	90	..	..	Co
..	..	1000	„	„	Zn
..	..	2100	..	..	Ni
.	..	1500	..	..	Ca
.	..	3500	„	„	Sr
..	..	10000	..	..	Ba
..	„	50000	„	„	Na
..	„	122000	„	„	K

[1]) Neben der 700fachen Menge Pb ist Mg noch durch bläuliche Färbung des Niederschlages nachweisbar.

Die obige Tabelle zeigt, daß das Magnesium noch gut nachweisbar ist neben $Pb^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, sowie auch in konzentrierten Na- und K-Salzlösungen.

Der Nachweis fällt noch positiv aus neben $Li^{\cdot}$, $Rb^{\cdot}$, $Cs^{\cdot}$, $Tl^{\cdot}$ und $Zr^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$. Den Nachweis stören oder verhindern: $Ag^{\cdot}$, $Hg^{\cdot}$, WO_4'', $Hg^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$, AsO_4''', MoO_4'', $Be^{\cdot\cdot}$, $VO^{\cdot\cdot}$, $UO_2^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $La^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$. Bei einem Teil der hier aufgezählten Kationen entstehen die Störungen dadurch, daß die beim Neutralisieren der Lösung erhaltenen Niederschläge sowie auch die aus den neutralisierten oder neutralen Lösungen durch NH_4OH entstandenen Niederschläge das Magnesiumhydroxyd adsorbieren und so dem Nachweis entziehen.

Von Anionen stören solche, welche mit $Mg^{\cdot\cdot}$ schwerlösliche Salze bilden, die gefärbten Anionen und ClO'. Letzteres zerstört den Farbstoff. Es wird hier beim Nachweis des Magnesiums aus der V. Kationengruppe vorausgesetzt, daß die störenden Anionen, z. B. Arsenate, Phosphate, Fluoride, Oxalate, Silicate, Eisencyanide, Hypochlorite, schon früher entfernt worden sind.

Zusammenfassend kann gesagt werden: Benzoazurin G zeigt eine für Magnesium charakteristische, bei kleinen Magnesiumkonzentrationen praktisch (infolge von Verzögerung der Reaktion durch Gruppenbegleiter) durch Farbübergänge gekennzeichnete Adsorptionsfärbung. Es besitzt als Magnesiumreagens eine noch recht große Empfindlichkeit, ermöglicht den unmittelbaren Nachweis neben einer Reihe anderer Kationen und erscheint infolge der Färbeerscheinungen besonders zum Nachweis kleiner Magnesiummengen geeignet.

Riga, Analytisches Laboratorium der Universität.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen. Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner. P. Haas.

Apparate. Bei der Untersuchung der Wirksamkeit von Wasserstrahlluftpumpen stellte Klöne[1]) fest, daß deren Luftforderung mit gegebenem Ansauge- und Gegendruck bei einer bestimmten Geschwindigkeit des Aufschlagwassers beginnt, unterhalb deren sie vom Gegendruck abhängig ist. Die Luftförderung steigt mit zunehmender Geschwindigkeit des Aufschlagwassers bis zu einem höchsten Wirkungsgrad an, worauf dieser wieder abfällt. Gleichungen für die Berechnung des Baues einer Wasserstrahlpumpe mit günstigster Energieausnutzung sind in der Originalarbeit einzusehen.

[1]) Wärme **58**, 241 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2701 (1935).

Abbildungen einer Mikrobürette haben G. W. Standen und M. L. Fuller[1]) veröffentlicht. Es kann auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Für die Herstellung eines Kohlensäurestromes aus Trockeneis (festem Kohlendioxyd) bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas hat W. S. Ide[2]) die Verwendung des in Abb. 1 wiedergegebenen Gerätes empfohlen. Kleine Stückchen von festem Kohlendioxyd werden in das mit Quecksilber gefüllte Reagensglas von etwa 20 *cm* Länge und 20 *mm* Durchmesser eingefüllt, an das ein zweites Rohr gleicher Größe angesetzt ist. Die sich anschließende Glasflasche von 8—10 *l* Inhalt wird mit frisch ausgekochtem destilliertem Wasser gefüllt und dient als Aspirator. Nachdem der Hahn A zunächst zwecks Verdrängung der Luft kurze Zeit offen geblieben ist, wird er geschlossen, der Aspirator mit der entwickelten Kohlensäure ausgespült und daraufhin mit reiner Kohlensäure gefüllt. Die Kohlensäure, die der Flasche entnommen wird, ist vollkommen rein.

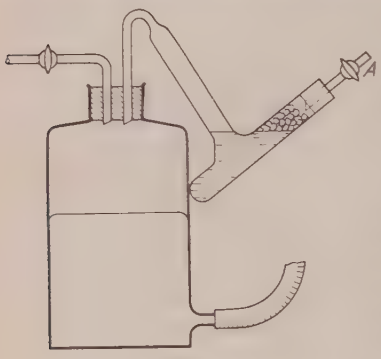


Abb. 1.

Zur Vermeidung des „Stoßens" siedender Flüssigkeiten hat J. E. S. Han[3]) vorgeschlagen, in den Kolben eine Siebplatte aus Silber- oder Platinblech einzusetzen, die mit Hilfe von entsprechend gebogenen Zacken von der Kolbenwandung entfernt gehalten wird.

Über ein schalldichtes Gehäuse für elektrisch angetriebene Zentrifugen hat N. Pollard[4]) berichtet. Es sei auf das Original verwiesen.

Für das Absaugen von Gasen aus Säureabzügen hat W. F. Bon[5]) folgende Anordnung empfohlen: Durch einen auf einer Korkplatte angebrachten Staubsaugermotor wird 60 *cm* vor der Abführungsöffnung durch einen Schlauch mit Blaspfeife in der Achsenrichtung der Abführung Luft geblasen. Der in diesem Saugstrahlsystem entstehende Zug soll außerordentlich groß sein. H. Brückner.

Mikrochemie[6]). Colorimetrie. Die elektrolytisch-colorimetrische Mikro-Bleibestimmung von M. Randall und M. N. Sarquis[7]) wird im Abschnitt „Elektrolyse" behandelt.

R. H. Müller[8]) hat seine Mikromethoden der photoelek-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 299 (1934). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 442 (1935). — [3]) Chem. Age **30**, 141 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 3087 (1934). — [4]) Analyst **60**, 752 (1935). — [5]) Chem. Weekbl. **32**, 510 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3132 (1935). — [6]) Fortsetzung des Berichtes in Heft 7/8 des Bandes **107**. Vergl. diese Ztschrft. **107**, 278 (1936). — [7]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 2 (1935). Siehe weiter unten S. 45. — [8]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 223 (1935). Siehe insbesondere R. H. Müller, Mikrochemie **11**, 353 (1932); vergl. diese Ztschrft. **96**, 334 (1934).

trischen Colorimetrie verbessert. Auf Grund von Versuchen mit Elektronenphotozellen konstruierte er eine mit 110 V (Wechsel- oder Gleichstrom) betriebene Apparatur[1]): Zur Lampe bildet ein Widerstand einen Nebenschluß, hierauf folgt eine Eisen-Wasserstoff-Ballaströhre und, in Serie, ein Schalter. Der Meßstromkreis[1]) besteht aus der Elektronenphotozelle, einem Hebelschalter und zwei Widerständen (grob und fein) als Nebenschluß für das Mikroampèremeter, zur Einstellung von dessen Ablesung. Bei geringem äußeren Widerstand ist der Strom aus der Photozelle streng proportional der Lichtintensität[2]). Ein sphärischer Spiegel ist hinter der Lampe, davor eine Linse von kurzer Brennweite und ein Halter für ein Lichtfilter befestigt. Eine senkrecht zur optischen Achse bewegliche Doppelabsorptionskammer nimmt einerseits die Probelösung, andererseits das reine Lösungsmittel auf. Eine zweite Linse vereinigt das austretende Licht auf der Photozelle. (Photographie im Original). Kupfer wird als Cupriammin-Ion gegen destilliertes Wasser bestimmt: man schaltet Corningfilter Nr. 348 H. R., 4,29 *mm* (rötlichgelb) vor und benutzt eine Eichkurve $\left(\frac{\log D}{\text{Konzentration}}\right)$, die dem Beerschen Gesetz bis zu einer Konzentration von etwa 1 *g* Cu *l* entspricht. Das Meßgerät ist direkt auf 0—100% Durchlässigkeit (D) kalibriert und zeigt in Anfangsstellung auf 100.

Nach dieser Arbeitsweise wurden u. a. bestimmt: N_2 mit Neßlers Reagens: Hg mit Diphenylcarbazid: Mn als MnO_4' nach Perjodatoxydation: P nach Reduktion von Phosphormolybdänsäure mit Sulfit und Hydrochinon. Ferner wurde 1. *die Zeit bis zur vollen Farbentwicklung oder das Abblassungstempo* farbiger Lösungen studiert, z. B. die Bildungsgeschwindigkeit von kolloidem Gold mit H_2O_2 als Reduktionsmittel. In 6—7 Minuten konnten über 20 Werte aufgenommen werden. 2. *Von Titrationen äußerst verdünnter oder stark gefärbter Lösungen* ist die photoelektrische Titration von Jod mit 0,001 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung (Stärke) als Beispiel angeführt. 3. *Qualitative Analyse einer Legierung* nach deren schwachem Abstreichen auf Porzellan. Hat man das Verhältnis zweier Komponenten durch photometrische Messung quantitativ ermittelt, so ist ein Nachweis selbst bei unbekanntem Gewicht der Probe möglich.

Neue apparative Methoden: 1. Es wurde ein Instrument[3]) nach dem Prinzip konstruiert, daß der photoelektrische, sich logarithmisch mit der Konzentration ändernde Strom ein Vakuumröhren-Voltmeter mit logarithmischer Charakteristik speist. So wird die Ausbeute eine lineare Funktion der Konzentration[4]). 2. Dasselbe Ergebnis läßt sich mit der Elektronenphotozelle erzielen, da die offene EMK in verhältnismäßig weitem Bereich eine logarithmische Funktion der Lichtintensität ist.

Zur Ausarbeitung einer Bestimmung kleinster Bromidmengen neben sehr großen Chloridüberschüssen suchte Fr. L. Hahn[5])

[1]) Schaltbild im Original. — [2]) R. H. Müller, a. a. O. — [3]) R. H. Müller und G. F. Kinney, im Druck. — [4]) R. H. Müller und G. F. Kinney, Bull. Americ. Phys. Soc. **10**, 8 (1935). — [5]) Mikrochemie **17**, 222 (1935).

zunächst rechnerisch zu entscheiden, ob man unter der Annahme, daß 10—100 γ Bromid neben 10—100 *mg* Chlorid zu bestimmen sind, praktisch das ganze vorhandene Brom oxydativ frei machen und durch Kochen oder indifferenten Gasstrom[1]) übertreiben könne, ohne daß Cl-Mengen mitgehen, die den Mengen an gesuchtem Brom nahekommen. Die von S. Gilde ausgeführte Berechnung ergab, daß dies nicht gelingt (Einzelheiten und Diagramme im Original). Nach Hahn läßt sich das Brom auf zwei Umwegen dennoch quantitativ abtrennen. Einstweilen wurde bloß der zweite beschritten, weshalb nur dieser im folgenden beschrieben sei[2]). Das Prinzip dieser colorimetrischen Methode I hat Fr. L. Hahn[3]) bereits früher beschrieben.

Reagenzien: 1. 5 *g reinstes Fluorescein*[4]), in 5 *ccm* etwa 0,1 n-Natronlauge gelöst und zum Liter verdünnt: Gehalt 100 γ *ccm*. 2. *Pufferlösung:* Man stellt je eine etwa n-Natronlauge und Essigsäure her. Zu der Hauptmenge der Natronlauge gibt man die äquivalente, vorher durch Titration (Phenolphthalein) ermittelte Menge Essigsäure und $^1/_{10}$ $^1/_9$ dieser Menge als Überschuß. Die entstehende Lösung hat einen p_H-Wert von 5,5—5,6. [Analysen- und Vergleichslösung werden mit demselben Puffer angesetzt[5])] 3. *Oxydans:* 0,01—0,1 m-Lösung von Chloramin T. 4. *Bremslösung:* Etwa 5%ige Natronlauge, 0,5%ig an $Na_2S_2O_3$. *Ausführung:* a) *Nachweis kleinster Br'-Mengen:* Man versetzt die Lösung mit 3 Tropfen (2), 1 Tropfen (1), 1 Tropfen (3) (0,01 m) und unterbricht die Reaktion nach 1—1½ Minuten durch Zusatz von 1 Tropfen (4). So kann man 0—0,1—0,2—0,4—0,8 und 2 γ Br deutlich unterscheiden. Qualitative Erfassungsgrenze etwa 0,1 γ Br (1 *ccm*). b) *Colorimetrische Bestimmung größerer Bromidmengen:* Der Zusatz von Fluorescein wird so gewählt, daß etwa 5—75% davon bromiert werden, und die Oxydansmenge so, daß sie etwa der größten zu bestimmenden Brommenge 3fach äquivalent ist. 1. Vergleich einer Reagensgläserreihe von 0—2—5 γ, weiter, um 5 γ steigend, bis 30 γ gegen weißen Hintergrund (Beleuchtung mit Metallfadenlampe ohne Lichtfilter). 2. Beobachtung mit einem Gemisch von durch- und auffallendem Licht, am besten in einem im Original beschriebenen und skizzierten Lichtkasten. Bei stärker sauren oder alkalischen Lösungen, z. B. Lösungen von Alkalischmelzen, ist der vor dem Vergleich mit Methylrot versetzten Probelösung so lange Essigsäure oder Natronlauge zuzusetzen, bis der Farbton ungefähr dem einer mit Methylrot und Pufferlösung angesetzten Vergleichslösung entspricht. Ammoniak stört und wird, wenn nötig, durch Eindunsten mit NaOH entfernt. Weiter wie oben.

II. Vorversuche mit einer modifizierten *polarographischen Methode*[6])

[1]) Siehe F. Hartner, Ztschrft. f. physiol. Chem. **214**, 179 (1933); vergl. diese Ztschrft. **97**, 209 (1934). — [2]) Die erste, seither verlassene Form des Verfahrens siehe im Original. — [3]) Compt. rend. **197**, 245 (1933); vergl. diese Ztschrft. **97**, 209 (1934). Siehe auch H. Baubigny, Compt. rend. **125**, 654 (1897). R. Lorenz, E. Grau und E. Bergheimer, Ztschrft. f. anorg. Chem. **136**, 90 (1924); vergl. diese Ztschrft. **65**, 418 (1924/25). — [4]) Reinigung, wenn nötig, nach Lorenz, Grau und Bergheimer, a. a. O. — [5]) Variante von 1 und 2 im Original. — [6]) J. Heyrovský, Siehe S. 43.

zeigten, daß ihre Empfindlichkeit in diesem Fall für physiologische Zwecke nicht genügt. Dagegen erwies sich ein *potentiometrisches Verfahren* als aussichtsreich: Eine Hg-Kalomelelektrode zeigt bei kleinen Bromidgehalten in der KCl-Lösung außerordentlich starke Potentialverschiebung (gegenüber gleich konzentrierter reiner Chloridlösung). Man muß vorher die Gesamtkonzentration an Halogenid in bekannter Weise bestimmen und auf einen bestimmten Betrag bringen. So erhält man in wenigen Minuten zum mindesten gute Näherungswerte für den Bromgehalt von KCl-Lösungen (bei einem Mischungsverhältnis zwischen 0,1 und 50 Mol-%). *Apparatur:* Bezugselektrode ist eine Kalomelelektrode, deren Heber am äußeren Ende fein ausgezogen und mit einer KCl-Agarlösung gefüllt ist. Bei Nichtgebrauch taucht er in eine KCl-Lösung gleicher Konzentration. a) *Flüssigkeitselektrode:* Man bringt in ein Probiergläschen, durch dessen Boden ein Pt-Draht hindurchgeschmolzen ist, etwa 0,5—1 *ccm* Probelösung, dazu einige Tropfen reines Quecksilber als Elektrode, einen Tropfen Phosphatpufferlösung[1]) vom p_H-Wert von etwa 6 und 1 Tropfen 0,01 n-Hgl-perchloratlösung. b) *Drahtelektrode:* Man polarisiert einen schwach vergoldeten und leicht geglühten Pt-Draht kathodisch in einer starken Sublimatlösung. Er wird entweder in die Probelösung eingetaucht oder zu einer Schleife gebogen, in der ein Probetropfen aufgehängt wird[2]). 1. Bis zu etwa 2 Mol-% Bromid in KCl (Gesamt-Halogenkonzentration etwa n) verläuft die Potentialänderung ungefähr proportional dem Bromidgehalt. 2. Zwischen 2 und 100% KCl verläuft die Potentialänderung ungefähr proportional dem Logarithmus des %-Gehalts. Es empfiehlt sich daher, je nach Bereich zwei verschiedene Interpolationsverfahren (bzw. Eichkurven) zu benutzen. Hahn erörtert Verfeinerungsmöglichkeiten der Methode. (Tabellen im Original.)

V. A. Stenger und I. M. Kolthoff[3]) fanden, daß Phenolrot als Farbstoffkomponente zum Nachweis und zur Colorimetrie kleiner Bromidmengen neben viel Chlorid weit wertvoller ist als Fluorescein[4]). Das Bromid wird zu Hypobromit oxydiert, das mit dem Phenolrot Tetrabromphenolsulfophthalein bildet: dessen Lösung ist bei einem p_H-Wert von 5,0—5,4 rötlich bis violett. *Reagenzien:* 1. *Calciumhypochlorit* „H. T. H." (Mathieson Alkali Works, New York) wird mit Wasser extrahiert: das Filtrat wird auf etwa 0,1 normales Oxydationsvermögen gebracht (jodometrisch bestimmt). Die Lösung wird vor Gebrauch verdünnt. 2. *Phenolrot.* 10 *mg* eines guten Handelspräparats werden in 1 *ccm* 0,1 n-Natronlauge gelöst und auf 100 *ccm* aufgefüllt. 3. *Puffer I:* Bei 25° gesättigte Lösung von einmal umkrystallisiertem käuflichen *Na-Tetraborat.* 4. *Puffer II:* 30 *ccm* chemisch reiner Eisessig und 68 *g*

[1]) Es empfiehlt sich, die Säurestufe innerhalb jeder Versuchsreihe konstant zu halten und der Pufferlösung etwas Na-Hypophosphit zuzusetzen. Fremde Neutralsalze stören nicht. — [2]) Siehe K. Schwarz, Mikrochemie **13**, 6 (1933); vergl. diese Ztschrft. **96**, 359 (1934). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 831 (1935). — [4]) Außer den bei Fr. L. Hahn (siehe vorstehend) zitierten Arbeiten siehe auch A. Labat, Bull. soc. chim. de France [4] **9**, 393 (1911); vergl. diese Ztschrft. **52**, 454 (1913). A. V. Pavlinova, Ukrain. chem. Journ. wiss. Teil **5**, 231 (1930); durch Chem. Abstracts **25**, 2076 (1931).

Natriumacetat ($CH_3COONa \cdot 3\,H_2O$) zum Liter, $p_H = 4{,}6$—4,7; nicht unbedingt bromidfrei. 5. *Na-Arsenit* des Handels, ungefähr 0,1 n-Lösung. Es soll praktisch neutral, muß aber nicht Br′-frei sein. (Durch H_2O_2 oder andere Reduktionsmittel ersetzbar). 6. *Natriumnitrit* des Handels, 2mal umkrystallisiert, in etwa 0,5 m-Lösung. 7. *Standard:* 14,9 *mg* KBr p. a./*l* (0,1 *ccm* entspricht 1 γ Br). Die anderen verwendeten Reagenzien sind chemisch rein; man verwendet nur destilliertes Wasser.

Ist die Probe nicht neutral, so fügt man soviel Phenolrot hinzu, daß davon die richtige, unter „Ausführung" angegebene Menge im Probeendvolumen enthalten ist, und stellt mit Salzsäure (Schwefelsäure) und Natronlauge (Kalilauge) gerade auf Gelb ein; ein Säureüberschuß wird peinlichst vermieden. Die Lauge soll fast carbonatfrei sein (sonst wäre das Chlor aus der schwach sauren Lösung fortzukochen). In Abwesenheit puffernder Verbindungen, wie Phosphate, sind Sonderversuche nötig, um die Säure- und Basenmengen zu bestimmen, die zur Einstellung eines p_H-Wertes von 8,8 während der Oxydation und eines solchen von 5,4 während des Farbvergleiches nötig sind. In jedem Fall sind sorgfältige Blindversuche mit denselben Mengen aller Reagenzien anzustellen. Proben und Standards müssen während des Vergleiches unbedingt denselben p_H-Wert haben.

Ausführung: Für 0—4 γ Br′: 1,0 *ccm* der neutralen Probe in einem probierglasförmigen 5 *ccm*-Fläschchen versetzt man mit 0,05 *ccm* (2) und 0,20 *ccm* (3), dann mit 0,20 *ccm* 0,01 n-(1) und läßt genau 4 Minuten unter gelegentlichem Schütteln stehen. Nach Zusatz von 0,05 *ccm* (5), schließlich 0,20 *ccm* (4) vergleicht man mit ebenso bereiteten Standards. Die erhaltene Farbe ist gelb bei weniger als 1 γ Br′, rötlich bei 1,5—2 γ, blauviolett oberhalb 2,5 γ. Die Bromidmenge ist auf 15—20% genau bestimmbar. Direktes Sonnenlicht ist zu vermeiden. *Für 3—18 γ Br′:* Man verfährt wie oben mit folgenden Mengen: 10 *ccm*-Probe in einem probierglasförmigen 20—25 *ccm*-Fläschchen, 0,20 *ccm* (2), 2,0 *ccm* (3), 0,20 *ccm* 0,1 n-(1), 0,50 *ccm* (5), 1,50 *ccm* (4). Genauigkeit etwa 10%. Werden über 16 γ angezeigt, so ist die Probe bei stärkerer Verdünnung zu wiederholen. So bereitete Standards verblassen nach einigen Tagen. *Zum Nachweis kleinerer Bromidmengen* kann man eine Tüpfelanalyse mit einer Probe von 0,10 *ccm*, je 0,02 *ccm* (2), (3), 0,01 n-(1), 0,01 *ccm* (5), 0,05 *ccm* (4) ausführen. Durch Vergleich binnen 5 Minuten lassen sich 0—0,2—0,4—0,6—0,8—1,0 und 1,5 γ voneinander unterscheiden. Die Standards verändern sich rasch infolge Verdunstung. *Ausführung für Mengen von 10—35 γ Bromid in Gegenwart sehr großer Jodmengen:* Zu 10—15 *ccm* Lösung in einem 50 *ccm*-Erlenmeyerkolben setzt man für je 60 *mg* erwarteten Jods 2 *ccm* n-Schwefelsäure und 1 *ccm* (6) zu. Man kocht unter Schütteln gelinde bis zur Entfärbung, dann spült man die Kolbenwände mit Wasser ab und setzt noch einige Tropfen Säure und (6) zu. Beim Auftreten einer Färbung wird mehr (6) zugesetzt und das Kochen wiederholt. Bleibt die Lösung schließlich farblos, so kocht man weitere 2 Minuten, spült die Kolbenwände ab und kühlt. Nach Zusatz von 0,5 *ccm* (2) und Einstellung des p_H-Wertes (wie oben) verdünnt man auf

25 *ccm*, pipettiert 10 *ccm* in ein probierglasförmiges Fläschchen und führt die eigentliche Bestimmung aus. *Störungen: Reduktionsmittel* und NH_4-*Salze* lassen sich durch Abdampfen einer alkalischen Probelösung und Glühen ihres Rückstandes meist leicht entfernen. Chloride stören auch in größten Mengen nicht. Siehe auch später in dem Abschnitt „Technische Anwendungen".

Elektrolyse. Eine wesentliche Verfeinerung der mikropolarographischen Apparatur und Arbeitsweise hat Vl. Majer[1]) erzielt. Auf seine Arbeit ist an dieser Stelle von anderer Seite bereits hingewiesen worden.

In dem von Vl. Majer konstruierten mikropolarographischen Apparat[2])[3]) (Abb. 2), in dem Flüssigkeitsmengen bis zu 0,005 *ccm* unter Luftabschluß elektrolysiert werden können, dient als eigentliches Elektrolysengefäß ein Aufsatzröhrchen A mit Skalenteilung (Type I für 0,5—0,05 *ccm*, II für 0,05—0,01 *ccm*, III für 0,02—0,005 *ccm*). Die Röhrchen werden mit Quecksilber und Wasser kalibriert, sind am Oberende erweitert und, je nach Probeflüssigkeit, aus verschiedenem Glas. A wird mit kurzem Schlauchstück B mit dem T-Rohr verbunden, dessen einer Schenkel mit dem Niveaugefäß[4]) N (mit Hahn h_1) kommuniziert. Durch den anderen Schenkel wird von unten her das leicht verschiebbare Einleitungsröhrchen D geführt[5]), das zu einer feinen Capillare F ausgezogen ist. Das Mantelrohr M trennt den Elektrolysierraum von der Außenluft. Das Kugelgefäß G, welches am aufsteigenden Schenkel von T leicht verschiebbar ist, dient als Hg-Verschluß. M kommuniziert einerseits (über Hahn h_3) mit W, andererseits mit N. Durch das Oberende von M ist die Capillare der Tropfkathode K eingeschoben. Röhrchen H gestattet, Tropfcapillaren verschiedener Dicke in M zu zentrieren. Das an T mit Pt-Kontakt angeschmolzene, mit Hg gefüllte Röhrchen L dient als anodischer Kontakt.

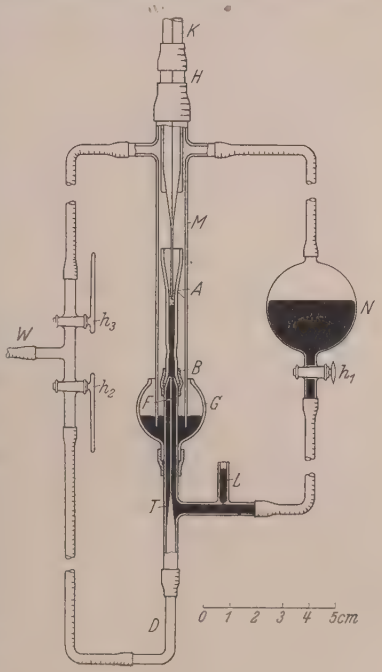


Abb. 2.

[1]) Mikrochemie **18**, 74 (1935); vergl. diese Ztschrft. **107**, 135 (1936) und diese Ztschrft. **92**, 321 (1933). J. Heyrovský; vergl. diese Ztschrft. **91**, 206 (1933); Mikrochemie **12**, 25 (1933); vergl. diese Ztschrft. **96**, 203 (1933). Weiteres Schrifttum siehe im Original. — [2]) Alle hier beschriebenen Apparate bei Dr. V. und J. Nejedlý, Prag XIX. — [3]) Zeichnungen im Original. — [4]) Höhe durch Mikrometerschraube verstellbar. — [5]) H_2-Zuleitung von Rohr W über Hahn h_2.

Arbeitsweise: Einführung der Lösung in den Apparat und deren Befreiung von Luftsauerstoff: 1. *Mit Probemengen von 0,02 ccm* und Aufsätzen I und II: D wird soweit heruntergeschoben, daß F nicht mehr aus T hervorragt. Nun wird das sorgfältig gereinigte und mit B versehene Gefäß A auf T aufgesetzt, h_1 geöffnet und durch Verschiebung von N die Hg-Oberfläche in A auf einen Skalenstrich eingestellt. Mit einer Mikropipette wird die Probelösung in A gebracht und dort abgemessen. Man schiebt M so weit über das durch A verlängerte Rohr T, daß dessen Unterende in die Quecksilberfüllung von G eintaucht und verschließt M oben mit dem Glasstopfen. Nun wird D so weit in T eingeschoben, daß F knapp oberhalb des Hg-Meniskus mit der Flüssigkeit in A in Berührung kommt. Gleichzeitig wird h_2 geöffnet. 2. *Bei Flüssigkeitsmengen von* 0,005—0,01 *ccm* genügen 5—10 Minuten, um die gelöste Sauerstoffmenge unter die Grenze der polarographischen Nachweisbarkeit zu bringen. 3. *Bei Mengen unter 0,02 ccm* kann man, wie folgt, verfahren: a) Die Probeflüssigkeit wird in das gereinigte, mit Schlauchstück versehene Gefäß A III eingebracht, noch ehe es auf T gesetzt wird. Abgemessen wird im Röhrchen. Oder b) man führt eine etwas größere Flüssigkeitsmenge ein und bringt erst nach dem H_2-Durchleiten mittels einer Mikropipette auf das gewünschte Volumen. Nach Aufsetzen von A auf T und nach Überschieben von M, bis es in das Quecksilber von G eintaucht, wird h_2 geöffnet, wobei D in seiner Anfangsstellung bleibt. Der Wasserstoff[1]) wird, wie beschrieben, durchgeleitet. Dieses Vorgehen ist besonders wichtig bei hohen Empfindlichkeiten des Galvanometers. *Vorbereitung zur Elektrolyse:* h_2 wird geschlossen, gleichzeitig h_3 geöffnet, so daß der Wasserstoff von oben durch M strömt. D wird herausgeschoben, bis F wieder die Anfangsstellung einnimmt. Im Falle 3 bleibt D während des ganzen Verfahrens in der Anfangslage. Durch Verschiebung von N wird die Flüssigkeit an den Beginn der Erweiterung von A gebracht. Nach Entfernung des Glasstopfens bei K wird unter ständigem H_2-Durchleiten die Tropfkathode so weit eingeführt, daß ihre Spitze eben durch die Flüssigkeit in A benetzt wird. Endgültig eingestellt wird durch Verschieben von K und N. Nun schließt man h_3 und beginnt mit der *Elektrolyse.*

Um kleine Flüssigkeitsmengen aus ihren Gefäßen zu entnehmen und während der Untersuchung zuzusetzen, beides im H_2-Strom, benutzt man eine *Mikropipette*[2]), die aus einer Thermometercapillare von 0,33 *mm* lichter Weite hergestellt ist. Gesamtvolumen 10 *ccm*, 1 Skalenteil = 0,1 *cmm*. Ein Mantelröhrchen M ist knapp an der Pipette verschiebbar und dient als Spitzenschutz[2]) (Einzelheiten im Original).

Kleine Flüssigkeitsmengen werden in einem Mikroprobierglas mit massiv geschmolzener Unterhälfte aufbewahrt, über das ein zweites gestülpt ist. Sie stecken gemeinsam in der Bohrung eines Gummistopfens[2]).

[1]) Er wurde durch Elektrolyse reinster Natronlauge bereitet und passierte zwei Waschflaschen mit Wasser von gleicher Temperatur wie die Probeflüssigkeit, dann eine Feinreguliervorrichtung. Eine Regelung erfolgt auch durch h_2 und Verschiebung von G. — [2]) Zeichnung im Original.

Über Fehlerquellen beim H_2-Durchleiten siehe im Original.

M. Randall und M. N. Sarquis[1]) *bestimmen* 95—99% *von* 2—15 *mg gelösten Bleis elektrolytisch als* PbO_2, *den Rest colorimetrisch als PbS:* 1. Die Probelösung wird in ein *Elektrolysenbecherglas* (9 *cm* hoch, 3,8 *cm* Durchmesser) eingemessen, mit 4 *ccm* Salpetersäure (D 1,42) und 8 Tropfen 3 m-Schwefelsäure versetzt und mit Wasser auf 35 *ccm* aufgefüllt. Die *Anode* ähnelt der Preglschen Pt-Netzkathode, als *Kathode* dient eine auf ein dünnes Glasstäbchen gewickelte Pt-Drahtspirale. Die Anode ist mit goldplattierter Klemme befestigt. Die Lösung wird 12—18 Stunden bei ungefähr 10 V und 0,05 Amp. elektrolysiert. Man setzt soviel Wasser zu, daß die Kathode ohne Stromunterbrechung aus dem Anodeninnern gehoben und an eine Seite der Anode gelehnt werden kann. Beide werden in dieser Stellung gemeinsam aus der Lösung gehoben und gut abgespült, zuerst mit destilliertem Wasser, dann mit absolutem Alkohol. Die Spülflüssigkeiten werden in einem untergestellten Krystallisierschälchen gesammelt. Die Anode mit PbO_2-Niederschlag wird auf einige Stunden in einen Trockenschrank von 180° gestellt und nach Gewichtskonstanz unter Verwendung einer Tara auf 0,005 *mg* genau gewogen. Berechnet wurde mit dem theoretischen Faktor.

2. Die Reagenzien zur *colorimetrischen Bestimmung*[2]) werden auf Abwesenheit von Pb und S″ geprüft. Die Na_2S-Lösung wird nach A. G. Francis, C. O. Harvey und J. L. Buchan[3]) bereitet. *Ausführung:* Der Lösungsrest im Elektrolysenbecherglas wird zu den Waschflüssigkeiten gegossen: Becherglas und Kathode werden gut abgespült. Dann engt man auf dem Dampfbad auf 10 *ccm* ein. Unterdessen bringt man in zwei gleich hohe 50 *ccm*-Neßlercylinder je 2 *ccm* 10%iger KCN-Lösung, 5 *ccm* 6 n-Ammoniak, 2 *g* Ammoniumacetat. Die Lösung im Schälchen wird mit 6 n-Ammoniak neutralisiert und in Cylinder I gebracht, eine bekannte Menge $Pb(NO_3)_2$-Lösung (0,01 *mg* Pb/*ccm*) in Cylinder II. Man füllt mit Wasser zur Marke auf und setzt je 3 Tropfen Na_2S-Lösung zu. Nun schüttelt man jeden Cylinder wiederholt bis zur gleichmäßigen Lösung. Die Bleimenge in Cylinder I läßt sich durch Vergleich auf 0,05 *mg* genau schätzen. Die ermittelte Menge wird dann in den Cylinder II gebracht und der genaue Vergleich im Leitzcolorimeter angestellt. Obwohl der Fehler hierbei 5—20% beträgt, wird durch die Colorimetrie der Gesamtbestimmungsfehler von 2—10% auf max. 1,5% (meist unter 1%) erniedrigt. Kontrollversuche (mit Tabelle) und Fehlerdiagramm im Original. (Der Bericht wird fortgesetzt.) P. Haas.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

O. Fuchs. W. Dehio.

Eine vollständige Trennung der Ammoniak- und Schwefelammoniumgruppe und der Phosphorsäure beschreiben Werner Fischer, W. Dietz,

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 2 (1935). — [2]) Siehe N. Allport und G. H. Skrimshire, Analyst **57**, 440 (1932); vergl. diese Ztschrft. **101**, 383 (1935). — [3]) Analyst **54**, 725 (1929).

K. Brünger und H. Grieneisen[1]). Außer den für den Unterricht gebräuchlichen Elementen Zn, Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni berücksichtigen die Verfasser Be, La, Ti, Zr, V, W, U, sowie ihren Nachweis in kleinen Mengen.

Der Analysengang lehnt sich eng an die Vorschriften von E. Riesenfeld u. a. an: Hiernach fällt man, bei Abwesenheit von Phosphorsäure und der genannten „seltenen" Elemente Be, La, Ti, Zr, V, W, U zuerst mit Ammoniak in Gegenwart von NH_4Cl, trennt weiterhin mit NaOH und H_2O_2 und muß wiederum mit konzentriertem Ammoniak fällen (siehe Tab. I). Wie die Verfasser richtig bemerken, ist eine Trennung mit NaOH in Gegenwart von H_2O_2 nicht sehr empfehlenswert, da ausfallendes Mangandioxydhydrat Zink und viel Erdalkali adsorbiert. Die Verfasser behalten trotzdem, auch für den erweiterten Trennungsgang, das $NaOH$-H_2O_2-Gemisch bei, da sie angeblich keinen ebenso einfachen Ersatz finden. Jenes Gemisch könnte man aber sehr gut vermeiden, wenn man nach R. Fresenius[2]) mit $BaCO_3$ in Gegenwart von $FeCl_3$ ausschüttelt und sogar quantitativ trennt. Der Niederschlag enthält Aluminium, Chrom, Eisen, Phosphor- und Oxalsäure; auch fällt er die Elemente La, Ti, (Zr), V, W, U.

Tabelle I.

Al, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Zn, Erdalkalien, Alkalien. + NH_3: (1. NH_3-Fällung)

Niederschlag: Al, Cr, Fe (Mn, Co, Ni, Zn, Erdalkalien) + HCl lösen, + NaOH + H_2O_2:	**Filtrat:** Mn, Co, Ni, Zn, Erdalkalien, Alkalien
Niederschlag: Fe (Mn, Co, Ni, Zn, Erdalkalien) + HCl lösen, + NH_4Cl + konz. NH_3: (2. NH_3-Fällung)	**Filtrat:** Al, Cr (Zn)
Niederschlag: Fe	**Filtrat:** (Mn, Co, Ni, Zn, Erdalkalien)

Für den Fall der Anwesenheit von Phosphorsäure gibt Tab. II (S. 47) Auskunft. Die vielfach angewendeten Verfahren zur Abscheidung der Phosphorsäure, wie etwa mit Hilfe von Metazinnsäure oder von basischem Eisenacetat, sind in der Tat schlecht durchzuführen. Um so bemerkenswerter ist der Vorschlag der Verfasser, PO_4''' in Gegenwart des 3—4fachen der äquivalenten Menge an Fe''' aus eben ammoniakalischer Lösung zu beseitigen. Das zusammen mit $FePO_4$ ausgeschiedene Ferrihydroxyd läßt sich gut filtrieren und auswaschen, da es im Gegensatz zu Metazinnsäure und basischem Eisenacetat zweiwertige Ionen wenig adsorbiert. Den großen Überschuß an $Fe(OH)_3$ entfernen die Verfasser in geschickter Weise durch Auflösen in Salzsäure und Ausschütteln mit Äther-Salzsäure. Die wäßrige Schicht wird ähnlich wie in Tab. I mit NaOH und H_2O_2 behandelt, so daß PO_4''' sich mit AlO_3''', CrO_4'' und etwas ZnO_2'' im Filtrat befindet, wo es den Nachweis dieser drei Ionen nicht beeinträchtigt.

[1]) Angew. Chem. **49**, 719 (1936). — [2]) Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, 17. Aufl., S. 568, 570 (1919).

Tabelle II.

P, Al, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Zn, Erdalkalien, Alkalien. Prüfung auf Fe.
$+ FeCl_3 + NH_3$: (1. NH_3-Fällung)

<table>
<tr><td colspan="3">Niederschlag: P, Al, Cr, Fe (Mn, Co, Ni, Zn, Erdalkalien) + Salzsäure (1:1) + Äther</td><td rowspan="4">Filtrat: Mn, Co, Ni, Zn, Erdalkalien, Alkalien</td></tr>
<tr><td>ätherische Schicht: Fe, verwerfen</td><td colspan="2">wäßrige Schicht: P, Al, Cr (Fe, Mn, Co, Ni, Zn, Erdalkalien) + NaOH + H_2O_2</td></tr>
<tr><td colspan="2"></td><td>Niederschlag: (Fe, Mn, Co, Ni, Zn, Erdalkalien) + HCl lösen + NH_4Cl + konz. Ammoniak (2. NH_3-Fällung)</td><td>Filtrat: P, Al, Cr (Zn)</td></tr>
<tr><td colspan="2"></td><td>Niederschlag: (Fe)</td><td>Filtrat: (Mn, Co, Ni, Zn, Erdalkalien)</td></tr>
</table>

Auch im erweiterten Trennungsgang wenden die Verfasser die erwähnten Methoden an. Nachdem der Eisenüberschuß durch Ausäthern entfernt ist, wird durch NaOH und H_2O_2 eine Abtrennung der Elemente La, Ti, Zr, Mn, Fe, Co, Ni etwas Zn und der Erdalkalien von Be, Zn, Al, P, W, Cr, V, U herbeigeführt (siehe Tab. III, S. 48).

Das Filtrat, das die letzteren Elemente als Anionen enthält, versetzt man nach dem Ansäuern bis zu einem genauen p_H-Wert mit schwefliger Säure in geringem Überschuß, um Chrom und Vanadin teilweise zu reduzieren und Reste von Wasserstoffsuperoxyd zu zerstören. Nach Verkochen von SO_2 gibt man festes Natriumhyposulfit ($Na_2S_2O_4$) und festes Natriumhydroxyd in ausreichender Menge zu, so daß die Alkalität der Lösung 1,5—2 n wird. Hierdurch trennt man dreiwertiges Chrom, dreiwertiges Vanadin und vierwertiges Uran von Be, Al, P, W. Das Uran scheidet man nach Oxydation mit Salpetersäure als in Äther-Salzsäure lösliches Uranylrhodanid von Chrom und Vanadin. Der Äther muß unbedingt peroxydfrei sein, auch ist das Ausschütteln 2mal zu wiederholen. Ohne Anwendung eines Scheidetrichters hebern die Verfasser den Äther mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe in eine kleine Saugflasche. Die Trennung und der Nachweis der übrigen Elemente ist einfach, wie aus Tab. III (S. 48) hervorgeht.

Den durch NaOH und H_2O_2 gefällten Rückstand (La, Ti, Zr, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Erdalkalien) löst man in heißer Salzsäure und verkocht entstehendes Chlor. Nach Zusatz einer größeren Menge Salmiak gießt man in aufgekochtes, carbonatfreies konzentriertes Ammoniak, kocht wieder auf und filtriert schnell ab, um die Autoxydation des Manganо-Ions zu verhindern.

Recht interessant ist die Abscheidung des Zirkons als in Salzsäure

Tabelle III.

P, W, Al, Be, Cr, V, U, Fe, Zr, Ti, La, Zn, Co, Ni, Mn, Erdalkalien, Alkalien
Prüfung auf Fe
$+FeCl_3 + NH_3$:

Niederschlag: P, W, Al, Be, Cr, V, U, Fe, Zr, Ti, La (Zn, Co, Ni, Mn, Erdalkalien)
+ Salzsäure (1:1) + Äther

ätherische Schicht: verwerfen

wäßrige Schicht: P, W, Al, Be, Cr, V, U, Zr, Ti, La (Fe, Zn, Co, Ni, Mn, Erdalkalien)
$+ NaOH + H_2O_2$

Niederschlag: Zr, Ti, La (Fe, Zn, Co, Ni, Mn, Erdalkalien)
+ HCl; + NH_4Cl + konz. Ammoniak:

Niederschlag: Zr, Ti, La (Fe)
+ Salzsäure (1:1) + Na_2HPO_4:

Niederschlag: Zr

Filtrat: Ti, La (Fe)
+ konz. $NH_3 + H_2O_2$:

Niederschlag: La (Fe, Ti)
+ HCl + HF:

Niederschlag: La

Filtrat: (Fe, Ti) $+H_2SO_4$, abrauchen, $+H_3PO_4 + H_2O_2$:
(Ti)

Filtrat: (Zn, Co, Ni, Mn, Erdalkalien)

Filtrat: eingengen
$+ H_2SO_4 + H_3PO_4 + H_2O_2$: Orangegelbe Farbe:
Ti

Filtrat: Zr, Ti, La (Fe, Zn, Co, Ni, Mn, Erdalkalien)
+ HCl; $(SO_4) + Na_2S_2O_4 + NaOH$;

Niederschlag: Cr, V, U
$+ HCl + KSCN + (C_2H_5)_2O$:

wäßrige Schicht: Cr, V
+ NaOH kochen:

Filtrat: $+ NH_3 + H_2S$-Gas sättigen:
Rotviolette Farbe:
V

ätherische Schicht: verglühen
$+HNO_3 + K_4Fe(CN)_6$ in wenig HCl:
Rotbrauner Niederschlag: U

Niederschlag: Cr. Schmelzen mit Na_2CO_3, KNO_3.
Oder lösen mit $H_2SO_4 + (NH_4)_2S_2O_8$ kochen +
Diphenylcarbazon: Rotviolette Farbe:
Cr

Filtrat: P, W, Al, Be, Cr, V, U (Zn)
+ HCl; $(SO_4) + Na_2S_2O_4 + NaOH$;

Niederschlag: P, W, Al, Be.
Zum Sieden erhitzen
$+ BaCl_2$:

Filtrat: P, W, Al, Be.
$+ HCl + NH_3$,
Niederschlag:
filtrieren,
+ HCl,
halbieren:

Niederschlag: P, W;
halbieren:

$+HNO_3 + (NH_4)_2MoO_4$: Gelber Niederschlag:
P

Gelöst + H_2SO_4 (konz) + Hydrochinon:
Rotbraune Farbe:
W

+ Alizarin S:
Al

+ NaOH + alkoholischen Chinalizarin:
Umschlag nach kornblumenblau:
Be

Filtrat: Zn, Co, Ni, Mn, Erdalkalien, Alkalien.
$+(NH_4)_2S_2$, ohne zu filtrieren $+CH_3COOH$, bis sauer

Niederschlag: Zn, Co, Ni.
+ verd. kalt. HCl:

Rückstand: Co, Ni

Lösen in HCl/HNO_3, eindampfen, $+ NH_4SCN$, + Äther-Amylalkohol:

ätherische Schicht: blau: Co.
(Bei Spur Fe rot: entfärben durch NH_4F)

wäßrige Schicht:
$+ NH_3$ + Dimethylglyoxim:
Roter Niederschlag: Ni

Niederschlag: (Co, Ni)

Filtrat: Zn (Co, Ni).
H_2S verkochen,
+ NaOH:

Filtrat: Zn + $(NH_4)_2S$, Rinnmans Grün oder:
als $ZnHg(CNS)_4$:
Zn

Niederschlag: Mn
Schmelzen mit Na_2CO_3 und KNO_3: grün:
Mn

Filtrat: Mn, Erdalkalien, Alkalien.
$+ (NH_4)_2S$:

Filtrat: Erdalkalien, Alkalien

unlösliches Zirkonphosphat, sowie die Ausflockung des Lanthans aus salzsaurer Lösung mit 2n-Flußsäure im Quarzgerät.

Über Komplikationen, die im Trennungsgang, besonders in nicht äquivalenten Gemischen, auftreten können, gibt das Original genügende Auskunft. Es soll hier nur hervorgehoben werden, daß sehr kleine Mengen an $Zn^{\cdot\cdot}$ und $Mn^{\cdot\cdot}$, die mit $(NH_4)_2S$ bekanntlich nicht immer ausfallen, durch Zusatz von $HgCl_2$ sofort niedergeschlagen werden, da das Schwefelquecksilber Zink- und Mangansulfid mitreißt. Das Quecksilber stört die weiteren Nachweise als Rinmans Grün oder $ZnHg(CNS)_4$, bezw. als Na_2MnO_4 nicht.

Hingegen kann das Uranylferrocyanid durch größere Mengen Vanadin überdeckt werden. In diesem Fall raucht man den Rückstand des Ätherauszugs, der das Uranylrhodanid enthält, nach Verglühen mit festem Salmiak ab und verjagt auf diese Weise Vanadinchlorid.

Wenn auch der Trennungsgang der Verfasser übersichtlich angeordnet ist, so wird er doch dem weniger geübten Analytiker einige Schwierigkeiten bereiten. Das gilt besonders für die Handhabung der Reagenzien, z. B. des carbonatfreien Ammoniaks, des farblosen Schwefelammons und des peroxydfreien Äthers, der im Falle des Uranylrhodanids sogar eingedampft wird, obwohl er Chlor und Sauerstoff gelöst enthält. Weiterhin ist das Einhalten einer genauen Acidität und Alkalität der Untersuchungslösungen oft lästig. Näheres ersieht man aus der Originalarbeit. O. Fuchs.

Zur colorimetrischen Bestimmung von Magnesium empfiehlt A. K. Babko[1]) eine Methode, die auf der Einwirkung von Natriumhypojodit beruht. Babko hat die verschiedenen Einflüsse des Natriumhypojodits untersucht und empfiehlt folgende Arbeitsweise. Zu etwa 30—40 *ccm* der zu untersuchenden Lösung, die etwa 0,15—3 *mg* MgO enthalten sollen, setzt man 5 *ccm* einer Jodlösung (3,17 *g* J + 17—20 *g* KJ, in Wasser zu 250 *ccm* gelöst) hinzu und gibt ebensoviel von derselben Jodlösung in den Cylinder, in den die Standardlösung kommen soll, dann fügt man von der Standardlösung so viel hinzu, als 0,5 *mg* MgO entspricht. Man setzt zu beiden Lösungen 7—8 *ccm* 0,1 n-Lauge und fügt so lange Standardlösung zu der heller gefärbten Lösung hinzu, bis Farbgleichheit entsteht. Als Standardlösung hat Babko eine Lösung von Magnesiumsulfat benutzt, die in 50 *ccm* etwa 0,5 *mg* MgO enthält.

Die Methode kann man in Gegenwart von Ammoniumsalzen sowie von erheblichen Mengen von Mn-, Fe- oder Al-Salzen und auch bei einem Überschuß von Alkali oder Säure nicht anwenden. Eisen und Aluminium fällt Babko mit Natriumnitrit. Kalksteine und Silicate schließt man in der üblichen Weise auf, trennt die Kieselsäure ab, neutralisiert eine etwa 0,1—0,2 *g* Substanz entsprechende Menge der Lösung mit Lauge bis zur leichten Trübung, nimmt diese durch Zugabe von 2—3 Tropfen konz. Salzsäure fort, erwärmt und setzt 1 *g* Natrium- oder Kaliumnitrit zu. Man kocht 3—4 min, filtriert, wäscht den Niederschlag mit so viel Wasser

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 518 (1935).

aus, daß das Filtrat etwa 40 *ccm* beträgt, kühlt ab und colorimetriert wie oben gesagt. Ein Überschuß des Nitrites wirkt dabei nicht störend. Mangan wird bekanntlich durch Nitrite nicht abgeschieden; Al, FeIII und Mn kann man, falls vorhanden, durch Kochen mit Bromwasser und frisch gefälltem Bariumcarbonat abscheiden. Die Bestimmung in Silicaten und Kalksteinen gibt nach den angegebenen Versuchsreihen gute Resultate. W. Dehio.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

O. Frhr. v. Lupin.

Nitroverbindungen. R. W. Bost und F. Nicholson[1]) geben eine Farbreaktion an zur Identifizierung von Mono-, Di- und Trinitroverbindungen. J. V. Janovsky und L. Erb[2]) zeigten bereits, daß violette und rotbraune Färbungen auftreten bei Nitroazoverbindungen in Gegenwart von Aceton und Kaliumhydroxyd. Später berichtete B. v. Bittó[3]) über Reaktionen von Aldehyden und Ketonen mit Dinitrobenzol, Dinitrotoluol und α-Dinitronaphthalin bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd.

C. A. Taylor und W. H. Rinkenbach[4]) haben bereits die Farben einiger Mono-, Di- und Trinitroverbindungen untersucht und festgestellt, daß die Farbe der Trinitroverbindungen diejenige der Dinitroverbindungen überdeckt. In der vorliegenden Arbeit von Bost und Nicholson wurde nun die Reaktion auf zahlreiche Nitroverbindungen ausgedehnt, welche die verschiedensten Substituenten trugen.

Die Probe wird wie folgt ausgeführt: Man löst 0,1 *g* der Nitroverbindung in 10 *ccm* Aceton, fügt 3 *ccm* 5%ige Natriumhydroxydlösung hinzu und schüttelt. Dabei geben Mononitroverbindungen keine Färbung, Dinitroverbindungen eine blaurote und Trinitroverbindungen blutrote Färbungen. Amine, substituierte Amine oder Hydroxylgruppen am Kern beeinflussen die Färbung.

Die Probe ist sehr empfindlich, so kann z. B. 2.4-Dinitrobenzol in einer Verdünnung von 1:1500000 noch nachgewiesen werden. Es ist möglich in Mononitroverbindungen Spuren von Di- und Trinitroverbindungen nachzuweisen, nicht aber Dinitroverbindungen in Gegenwart von Trinitroverbindungen.

W. Krassowa[5]) berichtet über eine quantitative Bestimmung der isomeren Dinitrobenzole. Nach Reduktion zu den Aminen wird das m-Isomere durch Kupplung mit einer Diazoniumverbindung, das o-Isomere durch Kondensation mit Phenanthrenchinon bestimmt. 4,5 *g* des Gemisches werden in 300 *ccm* Alkohol gelöst und nach Zugabe

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 190 (1935). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **19**, 2155 (1886). — [3]) Ann. der Chem. **269**, 377 (1892); vergl. diese Ztschrft. **36**, 369 (1897). — [4]) U. S. Bur. Mines, Bull. **219**, 122 (1923). — [5]) Anilinfarben Ind. [russ.] **4**, 619 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 89 (1935).

von 300 *ccm* verdünnter Salzsäure (1:3) in 1½—2 Stdn. mit 30—35 *g* Zinkstaub, sodann nochmals mit 20—25 *ccm* konz. Salzsäure und 5 bis 10 *g* Zinkstaub versetzt, ½ Stde. auf 50—60° erwärmt und filtriert. *Bestimmung des m-Dinitrobenzols.* 100 *ccm* der Lösung werden mit Essigsäure vermischt und bei 0 bis +3° mit 0,1 n-Phenyldiazoniumlösung titriert. *Bestimmung des o-Dinitrobenzols.* 100 *ccm* der Lösung werden mit Natriumacetat abgestumpft, mit 10—15 *ccm* Eisessig, 20—25 *ccm* 30%iger Natriumsulfitlösung versetzt und siedend mit 50 *ccm* der Bisulfitverbindung des Phenanthrenchinons (aus 5 *g* Phenanthrenchinon und 6 *g* Natriumbisulfit in 1 *l* Wasser) gefällt; der Niederschlag wird gewaschen und bei 110° getrocknet. *Bestimmung der Summe der Isomeren.* 100 *ccm* der Lösung werden mit Natriumacetat kongoneutral gestellt und nach Zugabe von 5—6 *g* Hyposulfit bei 0—3° mit Nitrobenzoldiazoniumchlorid titriert. Indikator H-Säure.

A. P. Terentjew, W. A. Klimawo und W. P. Puyrewa[1]) benutzen zur Bestimmung von o-Nitranilin im Gemisch mit großen Mengen p-Nitranilin die verschieden große Flüchtigkeit der Isomeren mit Wasserdampf. Aus einem titrierten, 10 *g* Nitranilin enthaltenden Gemisch mit 750 *ccm* Wasser werden in etwa 40 Minuten 450 *ccm* Flüssigkeit mit Wasserdampf abdestilliert, wobei während der Destillation 200 *ccm* Wasser in den Kolben getropft werden. Der Kühler wird mit verdünnter Salzsäure ausgespült und das Destillat auf 500 *ccm* aufgefüllt. Darin wird das o-Nitranilin mit 0,1 n-Nitritlösung titriert. Bei einem Gehalt von 5—10% o-Nitranilin erreicht die Genauigkeit der Bestimmung 0,6—0,7%.

G. S. Zypin und L. A. Schtschetinina[2]) berichten über die Analyse von Dinitro-oxydiphenylamin. In technischen Proben sind neben Dinitro-oxydiphenylamin die Ausgangsmaterialien 1, 2, 4-Chlordinitrobenzol und p-Aminophenol zu bestimmen. Eine Lösung von 2—3 *g* Substanz in 10 *ccm* 15%iger Lauge und 150 *ccm* Wasser wird filtriert, gekühlt und mit 10 *ccm* konz. Salzsäure und 20 *ccm* Wasser gefällt. Der Niederschlag von Dinitro-oxydiphenylamin wird gewaschen, bei 105° getrocknet und gewogen. Das p-Aminophenol kann aus einer gewogenen Probe mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und mit 0,1 n-Nitritlösung titriert werden. Zur Bestimmung des Chlordinitrobenzols wird eine Probe der Substanz alkalisch verseift und das abgespaltene Cl'-Ion mit Ammoniumrhodanid titriert. O. Frhr. v. Lupin.

Die Analyse von Aminoazobenzol wird von K. D. Schtscherbatschew[3]) wie folgt ausgeführt: 4 *g* technisches Aminoazobenzol werden bei 50° in 150—200 *ccm* 70%iger Essigsäure gelöst, auf 20° abgekühlt und mit 0,1 n-Nitritlösung bis zu positiver Reaktion auf Jodstärkepapier titriert. Nach Zugabe von 20 *ccm* konz. Salzsäure und 200 *ccm* Wasser wird in gleicher Weise zu Ende titriert. Der Bestimmungsfehler ist

[1]) Anilinfarben-Ind. [russ.] **4**, 554 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 89 (1935). [2]) Anilinfarben-Ind. [russ.] **4**, 620 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 89 (1935). — [3]) Anilinfarben-Ind. [russ.] **4**, 562 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 89 (1935).

nicht größer als 0,5—1,0%. Bei Gegenwart von Anilin schüttelt man 10 *g* Aminoazobenzol 10—15 Minuten mit 200 *ccm* 4%iger Salzsäure aus und filtriert. 50 *ccm* des Filtrats werden mit 0,1 n-Bromat-Bromidlösung, 10 *ccm* konz. Salzsäure und nach einigem Stehen mit Kaliumjodid und Stärke versetzt und mit 0,1 n-Thiosulfatlösung titriert.

O. Frhr. v. Lupin.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker.

Untersuchung von Milch und Rahm. Ein neues, einfaches Verfahren zur Untersuchung der Milch auf Fettgehalt beschreibt W. Koenig[1]). Die Bestimmung wird mit einer verhältnismäßig einfachen Apparatur durchgeführt, so daß das Verfahren auch für Milchhändler und Landwirte empfohlen werden kann. Das notwendige „Weka"-Gerät und die zu verwendende Lösung 42 A werden von der Firma Bartsch, Quilitz u. Co., A. G., Berlin NW 40, geliefert. — In einem besonderen Meßcylinder (s. Abb. 3) werden 20 *ccm* der gut gemischten Milch abgemessen; sie werden in den Prüfer gebracht (s. Abb. 4). Dann werden gleichfalls aus dem Meßcylinder 12,5 *ccm* der Lösung 42 A, die Natriumhydroxyd und Kaliumnatriumtartrat in einer Mischung von Äthylalkohol, Butylalkohol, Amylalkohol und Wasser gelöst enthält, in den Prüfer gegeben. Man verschließt den Prüfer mit dem in Abb. 5 abgebildeten Gummistopfen, der vorher angefeuchtet wird, dreht dann die Metallspindel (Abb. 5) ein, und zwar so weit, daß sie gerade im Innern sichtbar ist. Man schüttelt den Prüfer dann 1 min und stellt ihn 5 min in Wasser von 52—54°. Hierauf wird nochmals 1 min geschüttelt und wieder 5 min in 52—54° warmes Wasser gestellt. Alsdann läßt man den Inhalt durch viermaliges Umkehren des Prüfers zweimal aus der großen Erweiterung in die kleine Erweiterung und wieder zurück fließen. Nunmehr stellt man nochmals 20 min in Wasser von 52—54°, dreht die Metallspindel so weit hinein, daß das obere Ende der Fettschicht auf Null steht und liest dann die Fettprozente am unteren Ende der Fettschicht ab. Das neue Verfahren soll bei Einzelfettbestimmungen das Gerberverfahren ersetzen.

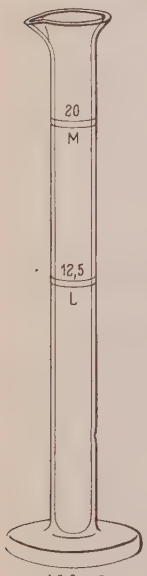


Abb. 3.

Abb. 4.

Abb. 5.

Mit der Genauigkeit der Fettgehaltsbestimmungen hat sich

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **71**, 1 (1936).

W. Wilsmann[1]) befaßt. Er hat Milch mit dem Fettgehalt f_1 im Verhältnis a:b mit Wasser verdünnt. Der Fettgehalt der verdünnten Milch ergibt sich dann aus der Gleichung $f_X = f_1 \cdot a/(a+b)$. $a/(a+b)$, gegen f_X in ein Koordinatensystem eingetragen, liefert eine gerade Linie. Beim Mischen von verschiedener Magermilch gilt die Gleichung:

$$F_X = (F_1M_1 + F_2M_2)/(M_1 + M_2).$$

Es geht daraus hervor, daß Fettbestimmungen proportional richtig sind.

Eine gravimetrische Mikromethode zur Bestimmung des Milchfettes und der Trockensubstanz beschreiben G. Gorbach und R. Kadner[2]). In einem mit Filterfasern gefüllten und gewogenen Aluminiumschälchen wird die Milchprobe im Vakuum bei 40° getrocknet und der Trockenrückstand gewogen. In einem Mikroextraktor zieht man das Fett dann mit Äther aus.

D. H. Bailey[3]) macht darauf aufmerksam, daß bei der Entnahme von Milchproben zwecks Bestimmung des Fettgehaltes übermäßige Aufrahmung erfolgt, wenn die noch frische und warme Milch rasch in Eiswasser gekühlt wird. Rühren der langsam gekühlten Milch sichert richtige Probeentnahme.

Eine einfache Technik zur Gesamtanalyse von Milch in kleiner Probe beschreibt R. Vladesco[4]). Er mißt die Dichte im Pyknometer, stellt auf Filtrierpapier den Trockenrückstand her, zieht das Fett mit Äther aus und behandelt den Rückstand mit wäßrigen Lösungsmitteln. In der erhaltenen Lösung werden Lactose, Chlorid, Phosphate, lösliche Kalksalze, Casein usw. bestimmt. Das Casein wird aus der Bestimmung des Phosphorgehaltes oder colorimetrisch nach dem Molybdatverfahren ermittelt.

Eine mikrocolorimetrische Magnesiumbestimmung in der Milch beschreiben M. Sato und K. Murata[5]). 5 *ccm* Milch werden mit Dazolreagens, Acetatmischung und Uranacetat versetzt. Nach 5 Minuten wird filtriert und in 5 *ccm* des proteinfreien Filtrates das Calcium nach Clark gefällt. In 2 *ccm* der überstehenden Flüssigkeit bestimmt man das Magnesium, indem man in einem 25 *ccm*-Kolben mit 5 *ccm* einer 0,5%igen Lösung von löslicher Stärke, 0,4 *ccm* Acridinsulfofarbstoff (Titangelb) und 1,5 *ccm* 0,4 n-Natronlauge versetzt. Die Mischung wird im Bürkercolorimeter mit Magnesiumvergleichslösungen colorimetriert.

Zur sicheren und schnellen Beurteilung der Milch für die Pasteurisierung schlägt E. Vaillant[6]) folgende Methode vor: A. Bestimmung des Säuregrades nach Dornic mit Lauge. Werte unter 16 deuten auf kranke, untaugliche Milch, Werte von 16—20 sind normal, Werte über 20 zeigen Milchsäuregärung an. B. Bestimmung des Gerinnungspunktes mit einer auf die Dorniclauge eingestellten Schwefel-

[1]) Milchw. Zentrbl. **64**, 271 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2897 (1935). — [2]) Milchw. Forsch. **17**, 190 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2897 (1935). — [3]) Agr. Exp. Stat. Pennsylvania Bull. **310** (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2897 (1935). — [4]) Lait **15**, 363 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 297 (1935). — [5]) Bull. agr. chem. Soc. Japan **11**, 93 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 914 (1936). — [6]) Lait **15**, 961 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 914 (1936).

säure. C. Bestimmung des Gerinnungspunktes, ausgeführt bei 40°. – Milch mit reiner Milchsäuregärung wird bei Dauerpasteurisierung nicht gerinnen, wenn die nach C erhaltenen Werte zwischen 32—14° liegen. [Bei Stassanisierung (Dauerpasteurisierung) 32—18°]. Wert B—C ergibt den Labgrad, der für die vorliegende Labwirkung charakteristisch ist. Addiert man den Labgrad zu dem untersten Wert von C (14°, bezw. 18°), so kann die Milch der Dauerpasteurisierung oder Stassanisierung unterworfen werden, wenn der gefundene Wert nicht den ursprünglichen Wert von C erreicht.

Den Nachweis der Dauerpasteurisierung der Milch behandelt eine Arbeit von H. Zeller[1]). Dieser ist der Auffassung, daß keines der bisher vorgeschlagenen Verfahren die Erkennung einer vorschriftsmäßigen Dauererhitzung ermöglicht. Nur bei Anwendung mehrerer Verfahren nebeneinander gelingt der Nachweis mit einiger Sicherheit. Eine Gewähr für ausreichende Dauerpasteurisierung hat man nur bei Anwendung von behördlich zugelassenen Apparaten, die mit Fernschreiber versehen sind und die dauernd überwacht werden. Es gehört ferner hierzu Reinigung der Milch durch Zentrifugieren oder Filtrieren vor Pasteurisierung.

Mit dem biologischen Nachweis der Dauererhitzung der Milch hat sich H. Kuhlmann[2]) befaßt. Das Labserum eignet sich nicht für diesen Nachweis. Auch die Schern-Gorli-Reaktion ist ungeeignet, soweit Tierkohleaufschwemmung verwendet wird, dagegen wurden bei Verwendung von Meerschweinchenblut-Aufschwemmung die Ergebnisse von Schern-Gorli bestätigt, allerdings war nur der Zusatz von 1 Teil Rohmilch zu 4 Teilen pasteurisierter Milch, nicht dagegen der Zusatz von pasteurisierter Milch zu Rohmilch nachweisbar. Der Verfasser empfiehlt folgendes Verfahren: 2 *ccm* Milch werden in Uhlenhuthgläschen (6 *cm* Länge, 11 *mm* Durchmesser) mit 1 Tropfen einer 2%igen Aufschwemmung frischer Meerschweinchenblutkörperchen in physiologischer Kochsalzlösung versetzt; die Mischung wird 2 Stdn. im Brutschrank bei auffallendem Licht beobachtet. Ein spätestens nach 3 Stdn. auftretender rötlichbrauner oder rötlichgelber Ring zeigt an, daß Rohmilch oder unter 62° erhitzte Milch vorliegt.

Mit dem Nachweis der Dauererhitzung befaßt sich auch eine Arbeit der Universität Bristol[3]). Die Arbeit hat die kremometrische Methode, die Suspensionsmethoden nach Schern-Gorli[4]), Enzymmethoden (Phosphatase) und die bakteriologischen Untersuchungsmethoden in den Kreis ihrer Untersuchungen einbezogen. Der Nachweis von Rohmilch in pasteurisierter Milch läßt sich wie folgt erbringen: Anhaltspunkte erhält man schon durch mikroskopische Prüfung des abzentrifugierten Sedimentes. Bei Gegenwart von Rohmilch zeigt dieser einen Überschuß an Zellen, weiterhin Stallschmutzteile und sich ver-

[1]) Arb. Reichs-Gesundh.Amt **68**, 41 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3454 (1935). — [2]) Arb. Reichs-Gesundh.Amt **67**, 511 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3067 (1935). — [3]) Analyst **61**, 35 (1936). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **92**, 310 (1933).

mehrende Bakterien. Zeigt das Methylenblaupräparat gefärbte Leukocyten auf hellem Untergrund, so war die Milch erhitzt, ungefärbte Leukocyten auf dunklem Untergrund deuten Rohmilch an. Die kremometrische Methode wurde wie folgt ausgeführt: 5 *ccm* Milch wurden mit 5 *ccm* destilliertem Wasser in einer Reagensröhre mit flachem Boden (1,5 × 1 *cm*) verdünnt. Die verkorkten Röhren werden 5 min bei 50° gehalten. Dann stellt man die umgekehrten Röhren 1 Stde. in Wasser von 12—15° und mißt die Rahmschicht nach 1 –2 Stdn. Die Verfasser konnten mit dieser Methode 20—25% Rohmilch in pasteurisierter Milch erkennen. Die Methode liefert nach dieser Arbeit wohl einen Hinweis, läßt jedoch keine endgültigen Schlüsse zu. Auch die Suspensionsmethoden mit Aufschwemmungen von Blutkörperchen oder von Tierkohle können nur zur Bestätigung herangezogen werden, während die Phosphataseprobe zwar geringe Ausschläge gibt, aber entwicklungsfähig ist. Sehr geeignet zum Nachweis von Rohmilch in pasteurisierter Milch erscheint die Amylaseprobe. Es müssen jedoch folgende Vorsichtsmaßregeln beachtet werden: 1. Ausschaltung jeder möglichen Diastasezufuhr (z. B. aus dem Speichel). 2. Es darf keine Säure zugegen sein. 3. Die gefärbte Lösung muß unmittelbar nach dem Jodzusatz geprüft werden. 4. Die Milch sollte nicht später als nach 24 Stdn. untersucht werden. *Arbeitsweise:* 30 *ccm* Milch werden mit 1,8 *ccm* einer Lösung von basischem Bleiacetat geschüttelt und nach Zusatz von 2 *ccm* Chloroform (salzsäurefrei!) wiederum geschüttelt. Hierauf zentrifugiert man 15—20 min. 10 *ccm* der klaren Lösung werden mit 0,5 *ccm* einer Lösung von löslicher Stärke versetzt und 4 Stdn. bei 37,5° bebrütet. Danach versetzt man 1,5 *ccm* der Mischung in einer kleinen Reagensröhre mit 1,5 *ccm* 0,001 n-Jodlösung und vergleicht mit einer Standardlösung. Blaue Farbe deutet an, daß die Milch auf 60° erhitzt wurde, rote oder orange Farbe zeigt die teilweise Zerstörung der Diastase an, in diesem Fall ist die Milch nicht auf 60° erhitzt oder sie enthält Rohmilch. Gelbe Farbe spricht für Rohmilch oder für eine unter 52° erhitzte Milch. Die Lösung der löslichen Stärke wird in folgender Weise bereitet: 10 *g* lösliche Stärke werden mit 10 *ccm* Wasser angerührt und zu 50 *ccm* siedendem Wasser gegeben. Man kocht 10 min, setzt dann 150 *ccm* Glycerin (D 1,23) zu und hält wiederum 10 min im Sieden. Hierauf fügt man 6 *g* Natriumchlorid in 50 *ccm* Wasser unter Umrühren zu und alsdann 5 *ccm* 0,25 n-Natronlauge. Jetzt wird heiß filtriert. Das Filtrat wird mit 250 *ccm* 96%igem Alkohol versetzt und mit siedendem Wasser zum Liter aufgefüllt. Nach dem Abkühlen läßt man 4 Stdn. stehen. Die überstehende Flüssigkeit wird dekantiert und im Wasserbad ½ Stde. auf 65° (nicht höher) erhitzt. Die bakteriologische Untersuchung kann den Rohmilchnachweis unterstützen, und zwar wird die Prüfung in nicht erhitzter und in der nochmals auf 63° erhitzten Milch vorgenommen.

Mit der Anwendung der Gefrierpunktsbestimmung auf erhitzte Milch hat sich H. A. Williams[1]) befaßt. Auf Grund seiner Untersuchungen kommt er zu dem Ergebnis, daß die Gefrierpunktsbestimmung bei der in der üblichen Weise erhitzten Milch durchaus ange-

[1]) Analyst **61**, 246 (1936).

wendet werden kann, ohne daß die erhaltenen Werte nennenswert von denjenigen der Rohmilch abweichen, nur wenn die Milch wiederholt erhitzt wurde und dabei etwas Wasser verloren hat, steigt der Gefrierpunktswert etwas, so daß die berechneten Wasserzusätze etwas zu gering befunden werden.

Gegenüber dem Einwurf, daß auch freies Chlor die Diphenylaminreaktion in Milch liefert, haben D. R. Wood, E. T. Illing und A. E. Fletcher[1]) durch Versuche nachgewiesen, daß 0,25 Teile Stickstoff in Form von Nitrat in 10^6 Teilen Milch die gleiche Färbung hervorrufen wie 100 Teile Chlor in der gleichen Menge Milch. Mit anderen Worten: Um die blaue Diphenylfarbe zu erzeugen, ist 400mal so viel Chlor notwendig als Stickstoff. Die Verfasser sind deshalb der Meinung, daß die durch den Reinigungsprozeß unter Umständen in die Milch gelangenden Chlormengen die Nitratreaktion nach dem Diphenylaminverfahren nicht beeinflussen. Aus der Tatsache, daß die Nitratreaktion in Gegenwart von Chloriden wesentlich empfindlicher ist, während Chloride bei der durch freies Chlor bedingten Diphenylprobe keine Sensibilisierung bedingen, schließen die Verfasser, daß es sich in beiden Fällen nicht um dieselbe Reaktion handelt.

A. F. Lerrigo[2]) weist darauf hin, daß die Behauptung, die Milch könnte durch Verabreichung von salpeterhaltigem Trinkwasser an die Milchtiere salpeterhaltig werden, von dem Urheber der Behauptung, H. Droop Richmond, in einem Privatbrief widerrufen worden sei.

Eine qualitative Methode zum Nachweis von Nitraten in Milch beschreibt J. H. Hamence[3]). Es handelt sich um die bekannte Diphenylamin-, bezw. Diphenylbenzidin-Reaktion, die als Ringreaktion nicht in Reagensgläsern, sondern in Capillarröhren (Durchmesser 1—1,5 *mm*, 10 *cm* Länge) ausgeführt wird.

I. Zlateff[4]) empfiehlt die Refraktionszahl des mit Kupfersulfat erhaltenen Serums zur Feststellung von Wasserzusätzen in Büffel- und Ziegenmilch. Die Werte schwankten bei Büffelmilch zwischen 40,9 und 44,9, bei Ziegenmilch zwischen 38,0 und 40,5. Die entsprechenden Werte des Chlorcalciumserums betrugen 39,6 bis 43,3 und 36,6 bis 38,9. Das Kupferserum hat den Vorteil, daß der Säuregrad die Brechungszahl nur wenig beeinflußt; auch ist das Serum aus saurer Milch klar. Mit Formalin konservierte Milch liefert nach 10 Tagen denselben Wert wie vorher.

Zur colorimetrischen Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration in der Milch verwenden G. Schwarz und Ottmar Fischer[5]) ein Methylalkoholserum aus 20 *ccm* Milch und 30 *ccm* Methylalkohol. Infolge von Dissoziationsverschiebungen ändert sich durch den Methanolzusatz der [H']-Wert. Durch Verwendung einer Vergleichs-

[1]) Analyst **59**, 400 (1934). — [2]) Analyst **59**, 401 (1934). — [3]) Analyst **60**, 532 (1935). — [4]) Ztschrft. f. Fleisch- u. Milchhyg. **45**, 402 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3594 (1935). — [5]) Milchw. Forsch. **17**, 158 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2756 (1935).

skala, die aus Milch verschiedener und bekannter [H·]-Konzentration hergestellt wurde, haben die Verfasser den Fehler ausgeschaltet. Innerhalb $p_H = 6{,}7 - 5{,}6$ beträgt die Genauigkeit 0,1 p_H-Stufe. Als Indikator verwenden die Verfasser eine Lösung von 20 *mg* Bromkresolblau, 50 *mg* Methylrot, 100 *mg* Bromkresolpurpur in 1 *l* Methylalkohol. Man verwendet auf 10 *ccm* Serum 1 *ccm* dieser Lösung.

Die Ergebnisse der Milchprüfung auf Frische und Labfähigkeit nach Morres werden, worauf E. Pijanowski[1]) hinweist, sehr stark durch die Temperatur beeinflußt. Der Verfasser gibt zur Umrechnung auf 15° folgende Formel an:

$$F_{15} = F_t + 0{,}00743\ t^2 + 0{,}0688\ t - 2{,}70$$

in der t die Temperatur und F_t und F_{15} Soxhletgrade oder Morresgrade bedeuten. Zur Feststellung der Labfähigkeit wurden Schwefelsäure, Salzsäure, Milchsäure und Ameisensäure verwendet. Schwefelsäure zeigt die besten Ergebnisse.

Eine mathematische Erklärung der Reduktaseprobe versuchen T. Matuszewski, J. Neyman, E. Pijanowski und J. Supinska[2]) zu geben. Als Grundlage dienen Versuche mit Reinkulturen von Streptococcus lactis. Zwischen Anfangszahl der Bakterienzellen und der Entfärbungszeit des Methylenblaus in der Milch wird eine Beziehung abgeleitet, der drei Hypothesen zugrunde liegen: 1. Die Vermehrung der Bakterien erfolgt in logarithmischer Funktion, 2. jede Zelle aktiviert in der Zeiteinheit die gleiche Wasserstoffmenge, 3. das zugesetzte Methylenblau wirkt als H-Acceptor.

G. A. Ramsdell, Wm. T. Johnson jun. und F. R. Evans[3]) haben das Resazurin als Indikator für den hygienischen Zustand von Milch herangezogen. Folgende Methode wird empfohlen: Verwendet wird eine 0,05%ige mit heißem, sterilem, destilliertem Wasser hergestellte Resazurinlösung. Man verwendet 0,1 *ccm* dieser Lösung auf 10 *ccm* Milch und bebrütet die Mischung im Dunkeln 1 Stde. bei 37°. Die Ablesung erfolgt mit Hilfe einer Farbtafel: Klasse 1 = gut, Milch entsprechend Farbe 1—6, Klasse 2 = genügend, Farbe 7—18: Klasse 3 = mangelhaft, Farbe rosa aber nicht verblaßt; Klasse 4 = sehr mangelhaft, entfärbt. Bringt man die verwendeten Reagensröhren in das Wasserbad zurück und beobachtet stündlich, so kann noch folgendes abgeleitet werden: Sofortige rasche Reduktion zeigt stark infizierte Milch an, deren Flora sich in aktiviertem Wachstum befindet, was auf pathologisch und physiologisch anormale Milch hindeutet. Reduktion während 4—6 Stdn. entspricht niedriger Bakterienzahl, bezw. toten oder inaktiven und schwach reduzierenden Organismen. Zunächst langsame, dann schnelle Reduktion spricht für physiologisch normale, nicht pathologe Milch mit niedriger Bakterienzahl oder für hohe Bakterienzahl mit Organismen in der Anfangsentwicklung. Zunächst schnelle und dann langsame Reduktion gibt physiologisch anormale oder pathologe Milch mit hoher Bakterienzahl,

[1]) Lait **16**, 1 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3235 (1936). — [2]) Lait **15**, 1057 (1935), durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1535 (1936). — [3]) Journ. Dairy Sci. **18**, 705 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1535 (1936).

aber schwacher Reduktion bei fortgeschrittener Wachstumsstufe an: hat die Vermehrung gleich nach der Bebrütung aufgehört, so deutet das oft auf alte Milch hin.

J. B. Uichanco[1]) weist auf die hohe Leistungsfähigkeit und Zuverlässigkeit der Methylenblaureduktionsprobe hin. Sie eignet sich wegen ihrer Einfachheit besser als die Einheitsplattenmethode zur Frischebestimmung der Milch. Der Verfasser empfiehlt, die Methylenblauprobe als Einheitsmethode anzunehmen.

Eine Untersuchung über die Titrationsacidität der Milch hat W. J. Wiley[2]) angestellt. Er hat den Einfluß der verschiedenen Milchpufferstoffe auf die Titrationskurve von frischer und saurer Milch untersucht. Zwischen p_H 4,8 und p_H 8,0 bewirkt eine erhöhte Phosphatkonzentration einen erhöhten Titrationswert mit Natronlauge. Erhöhte Citratkonzentration hat nur sehr geringe erhöhende Wirkung. Erhöhte Calcium-, bezw. Caseinkonzentration, bedingt eine Erhöhung des Natronlaugetitrationswertes. Zwischen p_H 6,6 und p_H 8,0 tritt bei erhöhter Calciumkonzentration eine sehr geringe Abnahme des Titrationswertes auf. Jeder Bestandteil hat eine bestimmte Wirkung auf die Titrationskurve, die nicht immer vorauszusehen ist.

Zur Bestimmung der Proteinsubstanzen in der Milch verwendet C. Nuti[3]) die Reaktion von Schiff-Sørensen. Für die Bestimmung des Caseins eignet sie sich jedoch nicht.

Mit der Bestimmung der Chloride in der Milch haben sich A. Massot und H. Lestra[4]) befaßt. Sie haben die klassische Methode von Denigès und die Permanganatzerstörungsmethode etwas abgeändert, außerdem beschreiben sie ein neues Verfahren, das schneller zum Ziele führt als die beiden anderen. 1. Abgeänderte Denigèsmethode: In einem 100 *ccm*-Meßkolben werden 10 *ccm* Milch mit 3 *ccm* 5%iger Metaphosphatlösung und 60—70 *ccm* Wasser vermischt, dann setzt man 10 *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure zu und füllt zur Marke auf. Nach dem Mischen wird filtriert. 58,5 *ccm* des Filtrates versetzt man mit 5—6 *ccm* Salpetersäure und 5 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung. Man kocht dann 5 min lang auf, kühlt ab und titriert nach Zusatz von Eisenalaun mit 0,1 n-Rhodankaliumlösung zurück. 2. Permanganatmethode: Zu 10 *ccm* Milch gibt man der Reihe nach 5 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung und 20 *ccm* gesättigte Kaliumpermanganatlösung. Unter Rühren bringt man zum Sieden und fügt nach dem Abkühlen 40 *ccm* Salpetersäure zu. Hierauf kocht man wieder, bis eine klare Lösung entstanden ist. Der Silberüberschuß wird dann wie oben zurücktitriert. 3. Neue Methode: In einen geeichten 100 *ccm*-Meßcylinder gibt man 60 *ccm* Alkohol-Aceton (3 + 1). Unter Umrühren läßt man dann 10 *ccm* Milch tropfenweise einfließen und ergänzt mit Alkohol-Aceton auf 100 *ccm*. Man filtriert dann durch ein Faltenfilter unter Zurückgeben des ersten Anteils Filtrat. Zu 75 *ccm* klaren Filtrats gibt man

[1]) Philippine Journ. Sci. **57**, 295 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1535 (1936). — [2]) Journ. Dairy Res. **6**, 72 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3733 (1935). — [3]) Annali Chim. Appl. **25**, 482 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1141 (1936). — [4]) Ann. falsific. **28**, 608 (1935).

5 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung und etwas Eisenalaunlösung und titriert mit 0,1 n-KCNS-Lösung zurück (Verbrauch = n *ccm*). Der Kochsalzgehalt berechnet sich dann nach der Gleichung:

$$\text{NaCl i. } l. = \frac{5 - n \times 0{,}00585 \times 100 \times 4}{3}$$

J. E. Lobstein und M. Flatter[1]) haben sich mit dem Lipoidphosphor und den Phosphatiden der Kuhmilch befaßt. Im Mittel wurden 300 *mg* Phosphatide in 1 *l* Milch nach folgendem Verfahren gefunden: die Milch wird in ein gleiches Volumen 1%ige Essigsäure gegossen, dann wird koliert und das Filtrat 2—3 min aufgekocht. Die Ausflockung wird mit dem ersten Koagulum vereinigt. Die vereinigten Proteine werden mit schwach essigsaurem Wasser ausgewaschen. Man läßt einige Stunden abtropfen, trocknet im Vakuum über Schwefelsäure 3 Tage lang und entfettet dann im Kumagawaapparat. Nach dem Trocknen im Vakuum wird der Rückstand im gleichen Apparat 6—8 Stdn. mit Alkohol extrahiert. Das Pulver wird während jeder Extraktion einmal zerrieben. Der alkoholische Auszug wird verdampft, der Rückstand mit Chloroform aufgenommen und die Lösung durch ein weitporiges Filter filtriert. Man fällt dann mit Aceton und Magnesiumchlorid und erhält nach diesen Fällungen mit 50% Verlust aus 1 *l* Milch 150 *mg* Phosphatide in 80%iger Reinheit. Die Milchphosphatide enthalten 50% Lecithin, 25% Kephalin, 25% Sphingomyelin. Die Jodzahlen der Phosphatidfettsäuren schwanken zwischen 66,7 und 74,4. Auf die Fraktionen verteilen sich die Phosphatide wie folgt: 15,5% im Ätherauszug, 77% im Caseinkoagulat, 5,5% im Albumin- und Lactoglobulinkoagulat, 2% in der Fällung des neutralisierten Lactoserums. Die kolloid an Proteinstoff gebundenen Phosphatide der Milch sind durch Alkohol und Aceton spaltbar und in Äther unlöslich.

Eine schnelle Caseinbestimmung in Buttermilchbrei beschreibt F. Th. van Voorst[2]): 50 *g* Substanz werden mit 25 *ccm* Wasser, 10 *ccm* n-Natronlauge und einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung auf dem Wasserbad auf 40° erhitzt, abgekühlt und nochmals auf 40° erwärmt. Man spült nach dem Abkühlen mit 250 *ccm* 1%iger Natriumoxalatlösung in einen 500 *ccm*-Kolben, läßt unter öfterem Umschütteln 1 Stde. stehen und füllt dann mit Oxalatlösung auf. Nach dem Stehen über Nacht werden 10 *ccm* mit 2 *ccm* 96%iger Schwefelsäure erhitzt, bis das Wasser verdampft ist. Hierauf gibt man 1 *ccm* 30%iges Wasserstoffsuperoxyd zu und erhitzt weiter bis zur Farblosigkeit. Man neutralisiert jetzt im 300 *ccm*-Kolben, zunächst mit 4 n-Natronlauge, dann mit 0,1 n-Lauge gegen Methylrot. Nach Zusatz von 10 *ccm* Formalin, das gegen Phenolphthalein neutralisiert ist, titriert man mittels 0,1 n-Lauge bis zur Phenolphthaleinfarbe. Der erhaltene Wert, multipliziert mit dem Faktor 0,715, ergibt den Caseingehalt in %. Nebenher wird zweckmäßig ein Leerversuch angesetzt. — Es ist darauf zu achten, daß vor dem Formalinzusatz der Überschuß an Wasserstoffsuperoxyd beseitigt ist.

[1]) Lait **15**, 946 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 915 (1936). — [2]) Chem. Weekbl. **32**, 478 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3594 (1935).

Einen Beitrag zum Nachweis von Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat in Milch hat E. Lefébure[1]) geliefert. Er fand, daß normale Milch 15—18° nach Dornic und nach dem Aufkochen mit Kaliumoxalat 11° zeigt. Kocht man 10 *ccm* Milch 3 min auf, setzt einen Tropfen 3%ige Kaliumoxalatlösung und weiter 3 Tropfen 2%ige Phenolphthaleinlösung zu, so zeigt Rotfärbung Carbonate an. Wenn die Milch jedoch sauer wird, fällt die Reaktion negativ aus, da das Carbonat in Lactat übergeht. Verhindert man die Säuerung durch Zusatz von 5 Tropfen Formol auf 250 *ccm* Milch, so fällt die Reaktion bei Zusätzen von über 0,40‰ Natriumcarbonat positiv aus. Von anderen Methoden zur Bestimmung von Carbonatzusätzen hält der Verfasser die Natriumbestimmung und die Bestimmung des Quotienten Na:NaCl für geeignet. Der Natriumgehalt soll in normaler Milch nicht über 0,5 *g l*, der Quotient Na:NaCl 0,2321—0,2531 betragen. Die Methoden von J. Tillmans und W. Luckenbach[2]) sowie die Methode von R. Strohecker[3]) werden vom Verfasser nicht erwähnt. Zweifellos liefern diese beiden Methoden den bisher sichersten Nachweis einer Milchneutralisation. Die von E. Lefébure zu Anfang beschriebene Methode dürfte nur den Nachweis einer Überneutralisation gestatten im Gegensatz zu den beiden genannten Methoden und zu der Natriumbestimmung, die auch bei genau neutralisierter Milch zum Ziel führen.

Mit den jahreszeitlichen Einflüssen auf die Qualität der Milch hat sich K. Eckl[4]) befaßt. Keimzahl, Reduktionsvermögen, Gärbilder und Coligehalt unterliegen erheblichen jahreszeitlichen Schwankungen, die bei den Übergängen von der Sommer- zur Winterperiode und umgekehrt besonders sprunghaft sind. Zwischen Melken und Molkereianlieferung ist bei nicht sofort gekühlter Milch die Milchqualität von den Tages- und Nachttemperaturen abhängig, und zwar wesentlich stärker als von der ursprünglichen Infektion. Methodisch ist die Reduktaseprobe im Winter bei niedriger Keimzahl genauer als im Sommer bei hoher Keimzahl. Bei gleicher Keimzahl ist im Winter die Reduktionszeit verlängert, im Sommer verkürzt. Auch die Gärprobe unterliegt jahreszeitlichen Schwankungen. Die Colizahl fällt von Juli bis Dezember rascher als die Keimzahl.

Mit den Ursachen der häufigsten Geschmacksfehler von Marktmilch hat sich W. H. Chilson[5]) befaßt. Die Empfindlichkeit der Milch gegen Oxydation unterliegt bei Einzelkühen großen Schwankungen. Der Oxydationsgeschmack entwickelt sich auch ohne Berührung mit Metallen. Diese beschleunigen die Reaktion allerdings stark. Bedingt ist dieser Milchfehler durch eine auch in der Magermilch enthaltenen Oxydase, die das Milchfett angreift. Die Enzymmenge ist im Sommer geringer als im Winter. In Magermilch entwickelt sich der Geschmack begreiflicherweise nicht, dagegen zeigt auch Rahm den

[1]) Journ. Pharm. Belg. **17**, 853 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2855 (1936). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **71**, 145 (1927). — [3]) Diese Ztschrft. **74**, 1 (1928). — [4]) Milchw. Forsch. **17**, 193 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2232 (1936). — [5]) Milk Plant Monthly **24**, 24, 30 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2463 (1936).

Oxydationsgeschmack. Er tritt in Rohmilch weniger hervor als in Milch, die 30 min auf 61,7° pasteurisiert wurde. Das Enzym wird erst durch 10 min langes Erhitzen auf 76,7° zerstört, Kupfersulfatzusatz ruft den Geschmack wiederum hervor. Mischt man 10 min auf 76,7° erhitzte Magermilch und nicht erhitzten Rahm, so entwickelt sich der Geschmack nicht mehr, im Gegensatz zu einer Mischung von nicht erhitzter Magermilch und erhitztem Rahm. Reduktionsmittel verzögern die Entwicklung des Geschmackes. 50—60 *mg/l* Ascorbinsäure verhindern den Geschmack 7 Tage lang. Der typische Oxydationsgeschmack ist nach Ansicht des Verfassers mehr auf die Oxydation von Lecithin und ähnlichen Stoffen, die auf den Fettkügelchen adsorbiert sind, als auf die Oxydation des Fettes zurückzuführen. Der „talgige" Geschmack ist anderer Art und beruht auf der Oxydation der Ölsäure des echten Fettes.

Die Reaktionen zur Unterscheidung von Frauenmilch und Kuhmilch behandeln M. Polonowoski und F. M. Martin[1]). Die Umikoffreaktion, die auf der Erhitzung der Milch mit Ammoniak auf 60—70° beruht, ist auf die Einwirkung der Lactose zurückzuführen, die bei Kuhmilch infolge zu geringen p_H-Wertes nicht eintritt. Bei einem p_H-Wert der Milch von 5 war die Reaktion negativ, bei $p_H = 8$ stark positiv. Auch bei Kuhmilch trat die Umikoffsche Reaktion ein, wenn die Milch vorher auf einen p_H-Wert von etwa 12 gebracht wurde (3 bis 4 Tropfen 0,1 n-Natronlauge je *ccm*) oder wenn man statt 3,3% Ammoniak 13%, also einen Überschuß zusetzte.

R. Casares López[2]) hat sich mit der Unterscheidung von Kuh- und Ziegenmilch befaßt. Die zur Unterscheidung empfohlene Methode beruht auf der Verschiedenartigkeit der Zusammensetzung des Fettes. Nachstehend die Methode: 25 *ccm* Milch werden mit dem gleichen Volumen konz. Salzsäure zum Sieden erhitzt. Das abgeschiedene Fett wird nach dem Abkühlen mit Äther aufgenommen und die abgetrennte Ätherlösung verdampft. Der Rückstand wird mit 1 *ccm* 50%iger Kalilauge und 5 *ccm* Glycerin verseift. Nach dem Auffüllen auf 100 *ccm* versetzt man 50 *ccm* der Lösung mit 25 *ccm* Magnesiumsulfatlösung (15 *g* krystallisiertes Magnesiumsulfat auf 1 *l*), schüttelt gut um und filtriert nach 6 Stdn. ab. Zum Filtrat setzt man 10 *ccm* gepufferte Kupfersulfatlösung hinzu (3,12 *g* $CuSO_4.5\,H_2O$, 50 *g* $CH_3COONa.2\,H_2O$, 1 *ccm* Eisessig auf 1 *l*). Kuhmilch liegt vor, wenn nach 4 Stdn. kein Niederschlag gebildet ist. Reichliche Mengen Niederschlag deuten auf Ziegenmilch; die Fällung rührt von caprylsauren Salzen her. Ziegenmilchfett enthält sehr viel Caprylsäure, während Kuhmilchfett nur Spuren davon aufweist.

Eine einfache Methode zur annähernden titrimetrischen Bestimmung von Milchphosphaten beschreibt G. T. Pyne[3]). Sie beruht auf der Fällung der löslichen Phosphate mittels Calciumchlorids und anschließender Umwandlung der gesamten anorganischen Phosphate in die lösliche Form mit Hilfe von Oxalatzusatz. Bei diesen Unter-

[1]) An. Soc. Espan. Fis. Quim. **33**, 457 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3992 (1935). — [2]) An. Soc. Espan. Fis. Quim. **32**, 872 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3066 (1935). — [3]) Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. **21**, 223 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1534 (1936).

suchungen wurde gefunden, daß der Gehalt von Labmolke an anorganischem Phosphat 6% niedriger ist als der anorganische Phosphatgehalt in dem Dialysat derselben Milch.

Zur Unterscheidung von Butter aus pasteurisiertem und aus nicht pasteurisiertem Rahm haben L. Waters und A. Zürn[1]) die Peroxydasereaktion herangezogen. Sie empfehlen folgende Ausführungsweise: In einem Reagensglas gibt man zu einem haselnußgroßen Stück Butter 2 *ccm* gesättigte Magnesiumsulfatlösung und 10 Tropfen 4%ige alkoholische Benzidinlösung. Man verschließt dann das Reagensglas mit dem Daumen und stellt durch Schütteln eine homogene Mischung her. Man setzt nun noch 5 Tropfen 3%ige Wasserstoffsuperoxydlösung und nach dem Mischen 5 *ccm* Äther zu. Man schüttelt wieder, läßt absitzen und beobachtet die Färbung der wäßrigen Schicht. Eine sofort oder innerhalb einer ½ Stde. auftretende Blaufärbung deutet auf die Verwendung von nicht über 80° erhitztem Rahm. Ein negativer Ausfall der Reaktion deutet nicht unbedingt auf über 80° erhitzten Rahm, da die die Reaktion bedingenden Peroxydasen sowohl durch Pasteurisieren als auch durch Lagerung der Butter zerstört sein können.

Auf Zusammenhänge zwischen Reaktion und Peroxydase in Molkereiprodukten, speziell in Butter, macht O. Roemmele[2]) aufmerksam. Es ist daher empfehlenswert, neben der Peroxydaseprüfung jeweils die Bestimmung des p_H-Wertes vorzunehmen und auch mehrere Methoden heranzuziehen. Für Butter, besonders wenn sie mehrere Tage alt ist, empfiehlt Roemmele die Benzidinprobe und die Storchreaktion. Wie schon oben erwähnt, ist ein Schluß nur bei positivem Befund erlaubt. Eine positive Reaktion zeigt an, daß das Butterungsgut nicht auf 80° erhitzt wurde. Negative Befunde sind nicht eindeutig, da Alterung die Peroxydase schädigt.

J. C. Hening[3]) hat den Bordenbody-Durchflußmesser zur Bestimmung der scheinbaren Rahmviscosität herangezogen. Das Viscosimeter lieferte gleichmäßige Ergebnisse, allerdings war die Genauigkeit nur bei alleiniger Verwendung des weiten Auslaufs von 2,78 *mm* bei Rahmen mit 20—40% Fettgehalt gleichmäßig gut. Eine Eichung des Instrumentes kann mit Zuckerlösungen leicht vorgenommen werden. Rahm mit über 40% Fett lieferte zu hohe Ergebnisse, die jedoch mit Hilfe einer Vergleichsskala oder eines Diagrammes korrigiert werden können. R. Strohecker.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

K. Fresenius.

Untersuchungen über Korrosion von Metallen. Eine Schnellmethode zur Prüfung der Korrosionsbeständigkeit von Aluminium und Aluminiumlegierungen beschreiben H. Carlssohn

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **70**, 353 (1935). — [2]) Ztschrft. f. Fleisch- u. Milchhyg. **46**, 128 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2855 (1936). — [3]) Journ. Dairy Sci. **18**, 751 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1534 (1936).

und W. Voigt[1]). Aluminium und Aluminiumlegierungen haben die Eigenschaft, daß an ihrer Oberfläche sogenannte Aktivstellen auftreten, welche der Korrosion besonders zugänglich sind, und zwar als Folge von Inhomogenität der Oberfläche. Um solche Stellen, ihre Häufigkeit und ihre Verteilung auf der Metalloberfläche festzustellen, schlagen die Verfasser zwei Methoden vor: a) die Morinsäurereaktion von F. Goppelsroeder[2]) und E. Eegriwe[3]) und b) die Reaktion mit alizarinsulfosaurem Natrium nach F. A. Atack[4]) und nach K. Heller und P. Krumholz[5]). Zur Ausführung dieser Reaktionen bedeckt man die Oberfläche eines Blechmusters zunächst mit einer künstlichen Oxydschicht, indem man sie nach dem „Modifizierten Bauer-Vogel(M. B. V.)-Verfahren" einige Zeit bei 90° C mit einer Lösung behandelt, die 1% Kaliumdichromat und 5% Soda enthält. In diesen Überzug ritzt man mit einem Diamanten Linien so tief ein, daß der Werkstoff sichtbar wird; man tränkt dann zur Ausführung der ersten Reaktion ein Stück Filtrierpapier mit einer Lösung, die in 100 *ccm* 3 *g* Kochsalz und 0,5 *ccm* einer 0,4%igen alkoholischen Morinsäurelösung enthält, und drückt dieses Papier ohne Luftblasen auf die geritzte Stelle mit leichtem Druck auf. Man beobachtet dann unter der Analysenquarzglaslampe, daß im Ultraviolett die Stellen, an denen ein Angriff, also Bildung von morinsaurem Aluminium stattfindet, mit prachtvoller grüner Fluorescenz aufleuchten. Die betreffenden Stellen im Papier zeigen diese Eigenschaft auch noch nach dem Trocknen, sind also fixierbar. Bei Anwendung der zweiten Reaktion wird ein Stück Filtrierpapier mit einer wäßrigen 0,1%igen Lösung von alizarinsulfosaurem Natrium, die noch 3% Kochsalz enthält, getränkt und wie oben auf das Blech gedrückt. Nach bestimmter Zeit bringt man das inzwischen meist violett gewordene Papier in eine Schale mit verdünnter Essigsäure; die ursprünglich gelbe Färbung des Papiers erscheint wieder und die roten, von Aluminiumlackbildung erzeugten Stellen treten deutlich hervor. Das übrige Reagens wird durch Waschen entfernt. Die Methode gestattet also eine leichte Kontrolle der Korrosionsvorgänge an Aluminium und Aluminiumlegierungen und der Vorgänge bei der chemischen und physikalischen Bearbeitung.

In den von R. Gazaud erstatteten Berichten über die Arbeiten der französischen Luftschiffahrtskommission zum Studieren der Korrosion machen J. Cournot und M. Chaussain[6]) Angaben über das Abschätzen und das Maß der Korrosion. Die Untersuchungen erstrecken sich 1. auf das Aussehen der Probe während und nach der Korrosion, 2. auf die Differenz des Gewichtes vor und nach der Korrosion, 3. auf den Unterschied der mechanischen Eigenschaften vorher und nachher, 4. auf die mikrographische Prüfung des Metalls in der Nachbarschaft der Oberfläche nach der Korrosion.

1. Auf den Beginn und das Fortschreiten des Angriffs ist zu achten, ebenso auf die Art des Angriffs, ob er in Form von einzelnen „Stichen"

[1]) Chem. Fabrik **8**, 126 (1935). — [2]) Diese Ztschrft. **7**, 195 (1868). — [3]) Diese Ztschrft. **76**, 440 (1929). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **58**, 363 (1919). — [5]) Mikrochemie **7**, 221 (1929). — [6]) Rev. Métallurgie **31**, 487 (1934).

oder in Flecken oder über die ganze Oberfläche gleichmäßig geschieht, und auf eine ungefähre Ermittelung des Korrosionsgrades, entsprechend der größeren oder geringeren Menge sichtbaren Oxydes. Die Schlußprüfung geschieht mit der mit Wasser abgewaschenen, von den Salzen des Angriffsmittels und den Korrosionsprodukten befreiten und an der Luft getrockneten Probe.

2. Die Differenz des Gewichtes vor und nach der Korrosion wird als Gewichtsverlust in *g* für 1 *qm* angegeben. Man kann das gleiche Muster mehrmals wägen und so das Fortschreiten der Korrosion verfolgen. Der Gewichtsverlust gibt die als Oxyd oder Salz verschwundene Metallmenge an. Nach dem Herausnehmen der Probe bürstet man mit einer nicht zu harten Bürste das etwa mechanisch noch anhängende Oxyd vorsichtig ab ohne die Metalloberfläche zu verletzen. Bei Aluminium und seinen Legierungen gelingt es oft nicht, die Oxydschicht vollständig zu entfernen, ja in einzelnen Fällen war nicht nur keine Gewichtsabnahme, sondern eine Gewichtszunahme festzustellen. Man kann nun entweder den Oxydniederschlag wägen und analysieren, wobei sich häufig herausstellt, daß Verunreinigungen des Metalls die Resultate stark beeinflussen, oder man reduziert die Oxyde in alkalischer Lösung mit Zinkstaub[1]). Man bereitet zu diesem Zweck in einem Becherglas eine 20%ige Natronlauge, hängt die zu untersuchende Platte, oder auch mehrere Platten, jedoch so, daß sie sich nicht gegenseitig berühren können, etwa an Glashaken, hinein und gibt auf einmal je Liter 30 *g* Zinkstaub in die kochende Flüssigkeit, läßt einige Minuten ziemlich heftig kochen, bis sich alles Oxyd reduziert hat, was bei Stahl und Eisen an der Schwarzfärbung erkannt wird, nimmt die Platte heraus, bürstet sie mit einer Nagelbürste ab, spült mit Wasser, trocknet und wägt. Man kann die Lauge für weitere Versuche verwenden, jedoch läßt allmählich mit der langsamer werdenden Wasserstoffentwicklung auch die Fähigkeit, die Oxydschicht vom Metall zu trennen, nach. Die Reduktionsmethode führt rasch und vollständig zum Ziel, ein zweites Einhängen einer so behandelten Stahlplatte ergab keine Gewichtsverluste mehr.

3. Zur Prüfung der mechanischen Eigenschaften verwendet man zweckmäßig eine möglichst große Oberfläche bei geringer Stoffmenge, also verhältnismäßig dünne Bleche. Die Prüfungen erstrecken sich meist auf die Veränderungen der Zug- und der Ausbeulungsfestigkeit. Zum Zerreißversuch soll man kein zu kurzes und vor allem kein zu breites Stück nehmen, da letzteres leicht mit schiefen Rissen reißt und falsche Resultate liefert. Man versieht das Muster mit Marken, um die Dehnung so genau wie möglich zu messen. Die für alle Muster gleiche Zuggeschwindigkeit soll 0,5 *cm* je Sekunde betragen. Man mißt die Bruchbelastung, die Elastizitätsgrenze E und die Dehnung A%. Bei dem Ausbeulungsversuch mißt man die Gesamtbruchbelastung und die Gesamtbiegung beim Bruch im Augenblick des Auftretens des ersten kleinen Risses vor und nach der Korrosion. Der Versuch soll für Scheiben von 90 *mm* Durchmesser gelten oder für Bänder, welche leichter abzuschneiden

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **93**, 58 (1933).

sind als runde Muster. Die Versuche müssen öfter wiederholt werden: die Probestücke müssen benachbarten Stellen eines großen Probeblechs entnommen sein. Die Resultate werden um so richtiger, je stärker die Korrosionseinwirkungen auf das Blech waren.

4. Zur mikroskopischen Metallprüfung in Nachbarschaft der Oberfläche hat man Schnitte senkrecht zur korrodierten Oberfläche herzustellen und zu polieren, um über die Art des Angriffs und die Eindringungstiefe ein Bild im schwach vergrößernden Le Chatelier-Mikroskop zu bekommen. Hat man die Probe direkt nach dem Polieren betrachtet, so kann man durch eine leichte Ätzung der Fläche die krystalline Struktur des Metalls besser sichtbar machen, jedoch hat man jedenfalls vorher etwaige Wegeführungen der Korrosion in den Fugen der Körner festzustellen. Deshalb muß auch das Polieren sehr sorgsam ausgeführt werden, damit nicht eine Metallverstäubung solche Lückengänge überdeckt. Auch hier müssen zahlreiche Proben, die man als Schnitte in einen Gummilack oder in eine leicht gießbare Legierung nach Darcet einlegt, die Beobachtungen bestätigen.

Prot und Fräulein N. Goldowski bringen im Anschluß daran in derselben Veröffentlichung ausführliche Vorschriften und Angaben über das Metall, seine innere Art und seinen Oberflächenzustand, über die korrodierende Flüssigkeit, über die Versuchsdauer, die Salzkonzentration der Lösung, die Sauerstoffkonzentration, den Einfluß der Temperatur und die Menge der Flüssigkeit, die Wirkung des Rührens usw. und erläutern ihre Forschungen in Tabellen und Schaubildern.

Laboratoriumsversuche über die Einwirkung von Kesselsteinverhütungsmitteln auf Metalle hat V. Tabakoff[1]) angestellt. Diese Mittel, Produkte wechselnder Zusammensetzung, sind dazu bestimmt, den in Kochgefäßen, Rohrleitungen, Kühlern usw. entstehenden Kesselstein zu lösen oder zu zersetzen. Zweckmäßig überzeugt man sich vor der Ingebrauchnahme eines solchen Mittels davon, ob es nicht das Metall angreift, das man von Kesselstein befreien will. Um solchen Angriff festzustellen, darf man nicht etwa das gut gereinigte und gewogene Probestück des betreffenden Metalls der Einwirkung des Kesselsteinverhütungsmittels eine bestimmte Zeit lang aussetzen und einen etwaigen Gewichtsverlust durch eine zweite Wägung feststellen, denn es kann das Mittel eine Schutzschicht auf dem Metall bilden, die das Gewicht des Probestücks sogar erhöhen kann; durch die Einwirkung des Mittels kann aber auch nach der Reinigung auf dem Metall eine schwer entfernbare Oxydschicht haften bleiben, die das Resultat der Verlustbestimmung fälscht. Will man diese Schicht dann durch Reiben, Waschen, Bürsten usw. entfernen, so kann dabei wieder ein Metallverlust entstehen, der nicht als eigentliche Korrosion anzusehen ist. Der Verfasser schlägt zur Ausschaltung dieser und anderer Fehler das Messen des durch einen Angriff entwickelten Wasserstoffs vor, aus dessen Menge sich die Gewichtsveränderung des angegriffenen Metalls errechnen läßt. – *Verfahren:*

[1]) Industrie chimique **21**, 576 (1934).

Man schneidet ein Probestück des zu prüfenden Metalls in solcher Form und Größe, daß man es in eine Gasentbindungsflasche von 1 *l* Inhalt einbringen kann, also etwa einen breiten Blechstreifen, den man zu einem Cylindersegment zusammenbiegt. Dieses Stück wird vor der Prüfung mit dem Sandstrahlgebläse sorgfältig gereinigt; es darf aber nicht etwa mit Salzsäure vorgereinigt werden, weil sich sonst eine außerordentlich verwundbare Oberfläche bildet, die interkrystallinen Korossionen unterworfen ist und nicht mit der Heizfläche eines Dampfkessels oder eines anderen industriellen Apparates verglichen werden kann. Das Reinigen mit dem Sandstrahlgebläse hat den Vorzug, daß die Metallfläche vollständig gereinigt wird, ohne die Empfindlichkeit zu steigern, die sie durch das Aushöhlen der Gebiete des Bereichs interkrystalliner Spalten haben mag. Es ist zu empfehlen, nach der Sandstrahlbehandlung die Probe 48 Stunden der Ruhe zu überlassen, ehe man den Versuch anstellt, denn diese Behandlung kann einen Zustand zeitweiser Instabilität hervorrufen, der die Metalloberfläche für Säure angreifbarer macht. Die Kommission für Korrosion bei der französischen Luftschiffahrt begnügt sich in ihren Reinigungsvorschriften mit einfachem Abreiben und Polieren mit Quarzsand. Man bringt dann die Probe in eine 1 *l*-Gasentbindungsflasche, die mit einem zweifach durchbohrten Gummistopfen verschließbar ist. In die eine Bohrung führt das Hahnrohr eines Scheidetrichters, die andere nimmt ein Gasableitungsrohr auf, das zu einem graduierten Gasmeßrohr für 250 *ccm* führt, welches in eine pneumatische Wanne eintaucht; das zur Aufnahme des entwickelten Gases dienende Gasmeßrohr ist an einem Stativ mittels Klammer befestigt. *Arbeitsweise:* Nachdem man das Probestück mit Äther, Aceton oder Tetrachlorkohlenstoff entfettet hat, überzieht man seine Ränder, die Schnittflächen, mit Paraffin, bringt es auf den Boden der Gasentbindungsflasche, die man sorgfältig verschließt, füllt Flasche und Scheidetrichter mit Wasser, öffnet mehrere Male den Hahn, um alle Luft aus der Flasche und dem Überleitungsrohr auszutreiben, gießt Wasser in die pneumatische Wanne, so daß die Mündung des Überleitungsrohres mehrere Millimeter davon bedeckt wird, und bringt das wassergefüllte Meßrohr an seine Stelle. Das Gesamtvolumen des Wassers in der Meßröhre und in dem ganzen Apparat muß genau gemessen sein. Nun hat man nur durch den Hahntrichter das Kesselsteinmittel und noch eine weitere Menge Wasser einzuführen, um die gewünschte Konzentration zu bekommen; mit dem beschriebenen Apparat wird das Gesamtvolumen des verdünnten Mittels mindestens 5 *l* betragen. Man hat die Flüssigkeit aus der pneumatischen Wanne mehrmals herauszunehmen und sie durch den Apparat zirkulieren zu lassen, um entsprechende Mischung zu erzielen; dies muß ziemlich rasch geschehen, da es wichtig ist, daß die Konzentration des „Mittels" auch so gut wie möglich erreicht wird. Vom Beginn des Eingießens des „Mittels" in die Flasche an notiert man die Zeit. Am Schluß des Versuchs — nach 18—24 Stunden — treibt man das in der Gasentbindungsflasche angesammelte Gas in das Überleitungsrohr, indem man die Flüssigkeit aus dem Hahntrichter in das Gefäß einströmen läßt, und liest das in das

Gasmeßrohr übergetretene Gasvolumen ab, nachdem man dafür gesorgt hat, daß beim Ablesen das Flüssigkeitsniveau außen und innen auf gleiche Höhe gebracht ist. Das Volumen wird dann auf Normalzustand umgerechnet. Natürlich kann man die Wasserstoffmenge zu einer beliebigen Zeit des Versuchs messen. Die Menge des angegriffenen Metalls berechnet sich dann nach der Formel: $M - A.H \longrightarrow A.M - H$ und z. B. für eine Stahlprobe von der Oberfläche v *qcm*, welche 18 Stunden in der „Mittel"-Lösung eingetaucht worden ist und *N ccm* korr. Wasserstoff entwickelt hat, ist dann

$$\frac{Fe}{56} + 2\,AH = A^2Fe + \frac{H_2}{22\,400}$$

1. $\frac{56 \,.\, N}{22\,400} = G\,g$ angegriffenen Eisens auf der ganzen Oberfäche in 18 Stunden.

2. $\frac{G \,.\, 10\,000}{V} = M\,g$ Eisen, angegriffen je *qm* in 18 Stunden.

3. $\frac{M \,.\, 24}{18} = P\,g$ Eisen, angegriffen je *qm* in 24 Stunden.

Berechnung des Schutzes und der relativen Korrosion: Will man die Wirkung eines Kesselstein verhütenden Mittels mit der einer gleich konzentrierten gewöhnlichen Säure vergleichen, so wird man mit letzterer analoge Versuche und Berechnungen anstellen. Sind dann P und P^1 die Grammzahlen für das „Mittel", bezw. die Säure, so bekommt man $\frac{P^1 - P}{P^1} = E^0_{\,0}$ – Schutz durch das Mittel im Vergleich zu dem Schutz, den man mit der Säure in gleicher Verdünnung gehabt hätte; man kann auch die Wirkung verschiedener Kesselsteinverhütungsmittel vergleichen und die Resultate durch Beziehung der Verluste der Metalle P und P^1 ausdrücken: $\frac{P}{P^1} \times 100 =$ relative Korrosion in $^0/_0$.

Die auf Grund eines Laboratoriumsversuchs mit einem mittels Sandstrahlgebläses gereinigten Metallmuster erhaltene Zahl für relative Korrosion bildet immer eine obere Grenze, die niemals mit dem gleichen, mit Kesselstein belegten Metall und nach Behandlung mit dem gleich konzentrierten „Mittel" in der gleichen Zeit erreicht wird. Denn die Konzentration des „Mittels" sinkt beim Laboratoriumsversuch praktisch nicht und das „Mittel" ist von Beginn des Versuchs in Berührung mit der Metallfläche. In der Praxis der Entsteinung eines Kessels sinkt die Acidität des Mittels rasch durch die Reaktion der Calcium- und Magnesiumcarbonate, die teilweise oder ganz die Krusten bilden, auch tritt die Metalloberfläche mit dem „Mittel" nur nach Maßgabe des Verschwindens der Krusten in Berührung; und gerade in dem Augenblick ist die Acidität des „Mittels" sehr vermindert. Will man den Laboratoriumsversuch mit verkrusteten Metallproben der Praxis nachahmen, dann hat man

natürlich das auftretende Gasgemisch durch Schütteln mit Natronlauge von Kohlendioxyd zu befreien, ehe man das Wasserstoffvolumen abliest.
K. Fresenius.

Zur Schnellanalyse von Gemischen von Tonerdehydraten mit Calciumaluminaten schlägt H. Lafuma[1]) folgende Methode vor: Man verrührt 20 *g* geschmolzenen Zement 1 Stunde lang in 1 *l* Wasser und filtriert. Nach einigen Tagen wird der dann gebildete Niederschlag gesammelt, 24 Stunden über Chlorcalcium im Vakuum getrocknet, gepulvert und in zwei Teile geteilt. Den einen Teil behandelt man direkt in der Kälte mit einem Überschuß von 0,1 n-Salzsäure, den anderen glüht man vor der Behandlung mit 0,1 n-Salzsäure 1 Stunde lang bei etwa 600° C. Man bestimmt die unlösliche Tonerde, die gelöste Tonerde und den gelösten Kalk, endlich das Wasser aus der Differenz für den ersten Teil und aus dem Gewichtsverlust beim Glühen für den zweiten Teil:

Man sieht aus der untenstehenden Tabelle, daß es das hydratisierte Dicalciumaluminat ist, das sich bei der Hydratation des geschmolzenen Zements bildet.

	I. Niederschlag nicht geglüht %	II. Niederschlag geglüht %
Tonerde (unlösl.) .	9,1	15,5
Tonerde (lösl.)	28,6	23,1
Kalk (lösl.)	24,6	27,7
Wasser	37,7	36,6
Mol.-Gew. ber. ...	Differenz	Glühverlust
$\frac{\text{Kalk lösl.}}{\text{Tonerde lösl.}}$	1,56	1,95

Der Verfasser hat die Methode weiter zum Studium der Niederschläge benutzt, welche entstehen, wenn man in verschiedenen Mengenverhältnissen Kalkwasser und Monocalciumaluminatlösung (erhalten durch Rühren von geschmolzenem Zement mit Wasser) mischt, Niederschläge, deren annähernde Zusammensetzung schwankt zwischen $Al_2O_3.CaO.aq$ und $Al_2O_3.4\,CaO.aq$. Durch das Glühen bei 600° bildet sich augenscheinlich freie Tonerde in allen Niederschlägen, in denen das Verhältnis von Tonerde zu Kalk geringer ist als $Al_2O_3 : 2\,CaO$. Die kalkreicheren Niederschläge sind dagegen in der Kälte vollkommen in 0,1 n-Salzsäure löslich, einerlei, ob sie geglüht sind oder nicht; das hydratisierte Dicalciumaluminat ist also das am wenigsten kalkhaltige Aluminat, das sich unter diesen Bedingungen bildet. Man hat die gleichen Bestimmungen wiederholt, nachdem man alle diese Niederschläge einige Tage lang bei 80° C in Gegenwart ihrer Mutterlauge aufbewahrt hatte; durch das Glühen bei 600° C bildet sich augenscheinlich freie Tonerde und hydratisiertes

[1]) Chim. et Ind. **31**, Sonder-Nr. 4 bis, 234 (1934).

Tricalciumaluminat in allen den Niederschlägen, in denen das Verhältnis Tonerde:Kalk geringer ist als Al_2O_3:3 CaO. Unter diesen Bedingungen sollen alle hydratisierten Aluminate sich ziemlich rasch in kubisches Tricalciumaluminat $Al_2O_3.3\,CaO.6\,H_2O$ umwandeln. Die empfohlene Schnellanalyse bestätigt diese Umwandlung gut, ein Beweis für die Brauchbarkeit der Methode. K. Fresenius.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

P. Haas.

Mikrochemie. Pflanzenchemie. Die Tüpfelreaktion auf Ascorbinsäure (Vitamin C) von H. Tauber[1]) beruht auf der Reduktion von Kaliumferricyanid durch Ascorbinsäure in saurer Lösung zu Kaliumferrocyanid, das nachher in Berlinerblau übergeführt wird. — *Reagenzien:* 1. 8%ige Essigsäure. 2. Ferrisulfatlösung: 1 *g* $Fe_2(SO_4)_3$, chemisch rein, wasserfrei, wird mit 80 *ccm* destillierten Wassers und 18 *ccm* 85%iger Phosphorsäure versetzt und bei Siedehitze gelöst; die Lösung wird tropfenweise mit 1%iger $KMnO_4$-Lösung bis zur schwachen Rosafärbung versetzt (Verbrauch 0,6—0,7 *ccm*). Man kocht einige Minuten, filtriert und füllt nach dem Erkalten auf 100 *ccm* auf. 3. 0,4%ige Lösung von K_3FeCy_6, chemisch rein, ferrocyanidfrei. — Gleiche Teile von 1, 2, 3 sollen beim Vermischen keine Spur von Blaufärbung geben. — *Ausführung:* Mittels eines scharfkantigen Glasstäbchens mazeriert man einige Gramm Pflanzen (oder Tierorgan-)-Gewebe mit der 2—3fachen Menge von heißem (1) einige Minuten in einem Probierglas. 1 Tropfen des Extrakts wird auf ein Doppelfilter gebracht. Auf die Stelle des zum zweiten Filter durchgesickerten Tropfens bringt man 1 Tropfen (3). Eine Mindestmenge von 0,003 *mg* Ascorbinsäure in 0,05 *ccm* bewirkt binnen ½ Minute eine Bläuung. Bei mehr als 0,005 *mg* tritt die Bläuung gleich nach Zusatz von (2) auf. Entsteht nach 1 Minute keine Bläuung, so kann man den Versuch als negativ betrachten, da ausnahmsweise auch manche Gerbstoffe nach längerer Zeit reduzierend wirken. In diesem Fall erfolgt Kontrolle durch Zerstörung der Ascorbinsäure (z. B. nach Durchsaugen von Luft bei schwach alkalischer Reaktion). Fast immer liegt die gesamte Ascorbinsäure in den Geweben in reduzierter Form vor. Etwa vorhandene oxydierte Form läßt sich durch Schwefelwasserstoff reduzieren, dessen Überschuß aber durch N_2 zu entfernen ist (Kontrolle durch Ammoniakalischmachen und Zusatz 2%iger Na-Nitroprussidlösung). — Harnsäure stört nicht, Zuckerlösung nur dann, wenn erst mit Alkali gekocht wird. Große Mengen von Cystein, Glutathion und Pyrogallol stören. In wichtigen Fällen sind zur Kontrolle Tierversuche anzustellen.

Eine quantitative Ascorbinsäurebestimmung nach demselben Prinzip wird von H. Tauber und I. S. Kleiner[2]) angegeben.

Der mikrochemische Nachweis des Coniins und Nicotins von R. Fischer und W. Paulus[3]) wird im nächsten Abschnitt behandelt.

[1]) Mikrochemie **17**, 111 (1935). — [2]) Journ. of Biol. Chem. **108**, 563 (1935). — [3]) Mikrochemie **17**, 356 (1935).

Hier sei nur erwähnt, daß sich Coniinpikrolonatkrystalle (Mikro-F.P. etwa 190°) noch aus einem Schierlingsfrüchtchen gewinnen lassen, das man in einem an der Mündung abgeschliffenen, etwa 8 *cm* langen Probierglas mit 3 Tropfen Lauge zerdrückt. Das entspricht einer Menge von etwa 10 γ Coniin. P. Haas.

Heilmittelchemische Nachweise und Bestimmungen. A. D. Marenzi und A. J. Bandoni[1]) wenden ihre colorimetrische Mikrobestimmung von Cyaniden auf offizinelle Präparate, besonders auf Quecksilbercyanid an. Sie führen CN′ durch $Na_2S_4O_6$ in Rhodanid-Ion über, das colorimetriert wird. *Reagens:* Man verreibt 50 *g* Jod, etwa 5 *ccm* Wasser und 95—96 *g* Thiosulfat zu einem noch schwach gelblichen Teig, läßt ½—1 Stunde unter öfterem Durchmischen stehen, setzt 200 *ccm* Alkohol zu, wäscht auf dem Filter mit Alkohol und löst in 40—50 *ccm* Wasser, das allmählich in 10 *ccm*-Anteilen zugesetzt wird. Nach Zusatz einer gleichen Menge 95%igen Alkohols, 6—8stündigem Krystallisieren, Absaugen der Krystalle und Waschen mit etwas Alkohol wird eine 10%ige Lösung hergestellt. — Zur CN-Bestimmung im Kirschlorbeerwasser werden 0,5 *ccm* von diesem mit 3—4 *ccm* Wasser, 2 Tropfen Ammoniak und 0,3 *ccm* Reagens 5 min auf dem Wasserbad auf 55—60° erhitzt und nach Abkühlung mit 2 Tropfen 4 n-Salpetersäure neutralisiert. Man versetzt diese Lösung und ebenso eine KSCN-Lösung, die 0,5 *mg* HCN entspricht, mit destilliertem Wasser bis 20 *ccm*, fügt 2 *ccm* 4 n-Salpetersäure und 1 *ccm* gesättigter Eisenalaunlösung hinzu, füllt auf je 25 *ccm* auf und colorimetriert. — $Hg(CN)_2$ wird nach Behandlung mit KJ in stark salzsaurer Lösung analog untersucht.

Die Identifizierung von Benzoesäure und Zimtsäure in Mikrosublimaten aus Balsamen (z. B. Tolu-, Perubalsam) und Harzen (z. B. Sumatrabenzoe) nach R. Fischer[2]) beruht darauf, daß eine Probe des Gemisches mit Na-Amalgam reduziert wird. Es entsteht Benzaldehyd. Eine zweite Probe des Gemisches wird mit Chromsäure oder Permanganat behandelt, wodurch Zimtsäure zu Benzaldehyd oxydiert wird. Dieser wird in beiden Fällen mit p-Nitro-Phenylhydrazin oder p-Nitro-Benzhydrazid nachgewiesen. — *Ausführung:* Das Deckglas mit dem Mikrosublimat[3]) wird zerbrochen und stückweise in ein einerseits zugeschmolzenes Rohr (etwa 12 *cm* lang, 8 *mm* ∅) gebracht. Seine Öffnung ist auf etwa 18 *mm* trichterförmig erweitert und der Oberrand sorgfältig plangeschliffen. Die Deckglassplitterchen werden mit 4 bis 5 Tropfen verdünnter Schwefelsäure bedeckt. Ein erbsengroßes Stück Na-Amalgam wird zugesetzt. Man legt auf die Trichteröffnung sofort einen kurzen Objektträger mit hängendem Tropfen einer frisch bereiteten, gesättigten Lösung von p-Nitrophenylhydrazin in 15%iger Essigsäure. Hat die H_2-Entwicklung etwas nachgelassen, so taucht man das Rohr

[1]) An. Farm. Bioquímica **5**, 135 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 883 (1935). — [2]) Pharm. Zentralhalle **76**, 345 (1935). Siehe Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **67**, 161 (1934); vergl. diese Ztschrft. **101**, 64 (1935). — [3]) Direkt aus dem Harz (Balsam) oder aus der Fällung gewonnen, die man durch Petrolätherzusatz zur ätherischen Harzlösung erzeugt.

zur Hälfte in ein kochendes Wasserbad. Benzoesäure: Der Hängetropfen trübt sich durch feine, oft gekrümmte, gelbbraune Nadeln von Benzaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon. In vielen Fällen macht die hohe Reaktionstemperatur die Erwärmung im Wasser überflüssig. Nach Waschen mit Wasser zwischen Objektträger und Deckglas und Trocknen wird der Mikro-F.P. bestimmt (190—192°: Benzaldehyd, bezw. Benzoesäure). *Erfassungsgrenze:* 10 γ Benzoesäure (Probe). — Der zweite Teil der Probe wird auf Zimtsäure geprüft: Man verfährt wie oben, nur gibt man statt des Natriumamalgams einige Krystalle CrO_3 zu und stellt gleich nach dem Auflegen des Objektträgers (mit Hängetropfen) ins Wasserbad. Zimtsäure: Nachweis wie oben. *Erfassungsgrenze:* etwa 20 γ Zimtsäure.

Zum mikrochemischen Coniinnachweis erzeugen R. Fischer und W. Paulus[1]) (siehe vorigen Abschnitt) 1. das Coniinpikrolonat nach der „Mikrobechermethode" und bestimmen dessen Mikro-F.P. *Bei Vergiftungen erfolgt der Nachweis am besten im Harn*[2]*):* Davon werden etwa 100 *ccm*, nach Alkalisieren mit KOH, mit 2 × 50 *ccm* Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte schüttelt man mit 4 × 1 *ccm* 1%iger Salzsäure aus. Die wäßrige Schicht wird erwärmt (um den Äther zu vertreiben), in einen 50 *ccm*-Erlenmeyerkolben gegossen und mit KOH alkalisiert. Sodann wird ein 10 *cm* langes und 1 *cm* dickes Glasrohr, dessen eines Ende zu einem Trichterchen von rund 2 *cm* ∅ erweitert ist, mit gutem Stopfen aufgesetzt. Auf das plangeschliffene Trichterende legt man einen kurzen Objektträger mit hängendem Tropfen einer gesättigten Lösung von Pikrolonsäure in 20%igem Alkohol. Der Kolben wird nun auf eine Heizplatte von 150—160° gestellt und der Objektträger beschwert. Unter dem Mikroskop erscheint das Coniinpikrolonat[3]) als Aggregat viereckiger Kryställchen, auch in Gruppen und Reihen. Sollte der Reagenstropfen durch Kondenswasser zerfließen, so ist das Erhitzen zu unterbrechen. Nach genügender Krystallisation wäscht man zwischen Deckglas und Objektträger gründlich mit Wasser[1]), das nur in kleinen Tropfen zugesetzt wird; die Zwischenflüssigkeit wird vor jedem neuen Zusatz völlig abgesaugt. Nach dem Trocknen wird der Mikro-F.P. bestimmt: 192—194° bei Coniinpikrolonat. *Erfassungsgrenze:* 50 γ Coniin (50 *g* Harn); Grenzkonzentration 1:1000000. — *Versuch eines Nachweises in Organen:* 50 *g* Leber werden mit 50 γ Coniin verrieben. Nach einigen Tagen verfährt man wie oben. Grenzverdünnung 1:1000000. — 2. Weniger empfindlich läßt sich Coniin durch den Mikro-F.P. seines krystallisch sublimierten Hydrochlorids[4]) nachweisen, was bei größerer Materialmenge als Bestätigung dienen kann (Einzelheiten im Original).

Nicotin läßt sich nach denselben Verfassern analog dem Coniin nachweisen. Als Reagenstropfen dient gesättigte wäßrige Pikrinsäure-

[1]) Siehe u. a. R. Fischer, Mikrochemie **13**, 123 (1933); vergl. diese Ztschrft. **100**, 423 (1935). — [2]) Siehe S. Thaddea, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **162**, 385 (1931). — [3]) Mikrophotographie im Original. — [4]) Nachweis durch Krystallform von O. Krayer, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **162**, 342 (1931).

lösung. Nicotin: Gelbe Nadeln im Tropfen. Sie werden nur kurz gewaschen. Mikro-F.P. nach dem Schmelzen 218°. Bei Benutzung des Erlenmeyerkölbchens mit aufgesetztem Rohr lassen sich so noch 400 γ Nicotin nachweisen. *Verfeinerung:* Der nicotinhaltige Ätherauszug wird mit neutralem Wasser zweimal gewaschen, dann in ein Probierglas mit ausgezogener Spitze oder in einen länglichen Scheidetrichter mit abgeschnittenem Ausflußrohr gebracht und mit 2 Tropfen gesättigter wäßriger Pikrinsäurelösung geschüttelt. Bei Gegenwart von Nicotin entstehen in der wäßrigen Flüssigkeit Nicotinpikratkrystalle. Man bringt den wäßrigen, krystallhaltigen Tropfen auf einen Objektträger, saugt die Flüssigkeit ab und wäscht kurz. Nach dem Trocknen bestimmt man den Mikro-F.P. (218°). *Erfassungsgrenze:* 100 γ Nicotin (50 *g* Harn): *Grenzkonzentration* 1:500000. — Auch in Organteilen gelingt dieser Nachweis.

Nach A. Sá[1]) liefert Cholinjodid mit $Cd^{\cdot\cdot}$ Krystalle von mikroskopisch typischem Aussehen. $Zn^{\cdot\cdot}$ liefert keinen Niederschlag. — Novocain und Alypin lassen sich mikroskopisch auf Grund der Fällungen gut voneinander unterscheiden, die sie mit $CdBr_2 + NaBr$ liefern. — $KPbJ_4$ gestattet die mikroskopische Unterscheidung von Novocain, Alypin, Stovain und Psicain (Krystallbilder im Original).

Nachdem G. Denigès[2]) das Cantharidin a) durch vorhergehende Lösung in $CHCl_3$ auf dem Objektträger, b) durch Sublimation mit oder ohne darauffolgende $CHCl_3$-Einwirkung[3]) in eine kennzeichnende Krystallform übergeführt hatte, gibt er als Bestätigung dieser Reaktionen einen Nachweis durch Bildung von krystallisiertem NH_4-Cantharidat aus Cantharidin und warmem Ammoniak an[4]). — *Ausführung:* Auf einen Objektträger bringt man einige Zehntelmilligramme der Probe und bedeckt sie mit 1 Tropfen konz. Ammoniak. Mittels einer kleinen Spiritusflamme, die einige *cm* genau unter der Probe steht, verdampft man vorsichtig, nachdem sehr feine Bläschen in der Masse entstanden sind. Sobald nur mehr in der Mitte des Präparates ein feuchtes Fleckchen bleibt, läßt man freiwillig abdunsten. Das trockene Präparat wird bei 400 bis 500facher linearer Vergrößerung beobachtet: 1. besonders am Rande vierseitige Pyramidenstümpfe, die wie Prismen erscheinen; 2. ebenso lange wie breite Blättchen, manchmal von hexagonalem Aussehen; 3. Gruppen langgestreckter, spitz zulaufender Krystalle. — Überschüssiges Cantharidin verrät sich durch mehr oder minder voluminöse Krystalle. Beim vorsichtigen Erhitzen des Präparates läßt sich auf einem Deckglas ein Sublimat auffangen, auf dem nach Befeuchten mit 1 Tropfen Benzol und Abdunsten schöne mikroskopische Cantharidinkrystalle erscheinen.

P. Haas.

---

[1]) An. Farm. Bioquímica **5**, 115 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3816 (1935). — [2]) Bull. Trav. Soc. Pharm. Bordeaux **72**, 85 (1934). — [3]) In Fall a) und b) läßt sich $CHCl_3$ durch C_6H_6 ersetzen. — [4]) Bull. Trav. Soc. Pharm. Bordeaux **73**, 7 (1935).

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

P. Haas.

Mikrochemie. Nachweis und Bestimmung anorganischer Bestandteile bei Mensch und Tier. Die Mikrobestimmung des Wassers[1]) in biologischen Flüssigkeiten wird von K. Kuroda[2]), wie folgt ausgeführt: Ein Probierglas wird mit 3%iger Salzsäure, 1—2%igem Ammoniak und Wasser gereinigt, getrocknet und zu *Capillaren* (Stücken von 0,5—1,0 *mm* lichter Weite und 40 *mm* Länge) und *Scheiden* (Stücken von 1,5 *mm* lichter Weite und 65 *mm* Länge, mit abgelaufenen Enden) ausgezogen. Man legt meist eine (selten 2—3) Capillaren in eine Scheide, diese in ein *Pt- oder Ni-Schiffchen* (80 *mm* lang, 4 *mm* breit, 7 *mm* hoch, Griff 7 *mm* lang, 3 *mm* breit), trocknet eine Zeit lang im Trockenschrank, läßt 1 Stde. unter dicht schließender Glasglocke erkalten und wägt[3]). Man füllt die Capillare nicht vollständig (mit 10—50 *mg* Flüssigkeit), trocknet sie in waagerechter Lage, mit leicht gehobenem Eintauchende, außen ab und schiebt die Scheide bis zu etwa $^1/_3$ der Capillare darüber; durch rasches Senkrechtkippen läßt man die Capillare bis zum Scheidenboden gleiten. Nun schmelzt man das offene, leicht gesenkte Scheidenende rasch zu, läßt 30 Minuten erkalten und wägt: *Frischsubstanz*. Man bedeckt die verschlossenen Röhrchen im Schiffchen mit einem „Einsatzschiffchen" (5 *mm* hoch, mit einem unter 45° abgeschnittenen, also offenem, Ende und aufgebogenem Griff), zerdrückt die dazwischenliegenden Röhrchen mit einem Holzspatel und lüftet das Einsatzschiffchen ein wenig. Man erhitzt nun in einem eingestellten Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz[4]), senkt das Innenschiffchen in seine Anfangsstellung, läßt unter der Glasglocke erkalten und wägt. Zieht man das bei der ersten Wägung erhaltene Gewicht ab, so ergibt sich die *Trockensubstanz*. So wird eine *augenblickliche* Frischgewichtsbestimmung überflüssig. (Man kann, gegebenenfalls nach Sterilisation durch Tyndallisierung bei 70°, die frischen Proben jahrelang aufheben). Schiffchen mit hygroskopischer Trockensubstanz werden in einem Schweinchen gewogen (langer Teil 10 *mm* Durchmesser, erweiterter Hals 18 *mm* Durchmesser). Alle Hantierungen mit Handschuhen. (Skizzen und Tabellen im Original.)

Nach diesem Verfahren kann man auch den *Aschengehalt biologischer Flüssigkeiten, die Frisch- und Trockensubstanz sowie den Aschengehalt von Geweben und Blut* bestimmen. Das Verfahren liefert viel genauere Werte als andere Trockenmethoden und gestattet, Proben aus eng begrenzten Stellen zu entnehmen.

Nach E. S. Wilkins jun., C. E. Willoughby, E. O. Kraemer und F. L. Smith II[5]) ist eine Empfindlichkeit von 0,001 *mg* Pb bei der

[1]) Wasser + leichtflüchtige Bestandteile. — [2]) Journal of Medicine **4**, 270 (1933). — [3]) Z. B. auf der aperiodischen Mikrowaage von Longue. — [4]) Meist 3 Stunden bei 90°. — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 33 (1935).

Bestimmung kleinster Bleimengen in biologischem Material nach den bekannten Chromat- und colorimetrischen PbS-Methoden, den Metabisulfittrübungsverfahren und elektrolytischen Methoden nicht zu erreichen. (Schrifttum im Original.) Nur auf Grund der Dithizonverfahren von Hellmut Fischer und Mitarbeitern[1]), bezw. der daraus hervorgegangenen Methoden[1]), ließ sich eine geeignete Bestimmungsvorschrift[2]) entwickeln. *Prinzip:* Das Blei wird mit einer Lösung von Dithizon in $CHCl_3$ abgetrennt, in Nitrat übergeführt und wieder durch die geringst mögliche Menge gestellter Dithizonlösung extrahiert. Die weiter unten beschriebene Methode gilt für 10—15 *g Blut.* Bei *Geweben, Knochen, Exkreten* und *größeren Blutmengen* sind größere Reagenzienmengen zur Zerstörung der organischen Substanz und zur Vorbereitung des Digestionsrückstandes für die Extraktion nötig.

Geräte: Nur Pyrexglas, wenigstens für Kolben und Scheidetrichter, letztere nach Squibb. Unmittelbar vor dem Gebrauch wird das vorher wie üblich gereinigte Gefäß mit einer Mischung aus verdünnter KCN-Lösung und Dithizonlösung Nr. 2 (siehe unten) gereinigt. Zeigt das Gerät negative Pb-Reaktion, so wird es noch gründlich mit redestilliertem Wasser gespült. *Reagenzien:* Möglichst Pb-frei, die besten Purissima des Handels sind nicht besonders zu reinigen. Zu jeder Analyse ist ein Blindwert mit den gleichen Reagenzien und derselben Apparatur auszuführen. 1. 4%ige *Citronensäurelösung:* 40 *g* Monohydrat + 1 *g* Salicylsäure, zum Liter. 2. 5%ige *Salzsäure*, mit NaCl bei Zimmertemperatur gesättigt. 3. Destilliertes *Wasser* wird in einem durchweg aus Pyrexglas bestehenden Destillierapparat über $KMnO_4$ *redestilliert.* In allen Fällen zu verwenden, das vorherige Abspülen der Gefäße ausgenommen. 4. *Dithizonlösung Nr. 1:* Eine Lösung von 0,04 *g* ungereinigten Dithizons British Drug Houses Ltd., London, im Liter $CHCl_3$. 5. *Dithizonlösung Nr. 2:* 0,1 *g* des Handelsproduktes wird in 30 *ccm* $CHCl_3$ in einem großen Scheidetrichter gelöst und die Lösung einmal mit 900 *ccm* Ammoniaklösung von 0,5 Vol.-% extrahiert. Nach Verwerfung der $CHCl_3$-Phase wird die wäßrige Phase mit 10%iger Salzsäure gegen Lackmus neutralisiert. Das so gefällte Dithizon wird mit $CHCl_3$ extrahiert und der Extrakt so weit verdünnt, daß je 1 *ccm* 0,01 *mg* Pb entspricht (rund 1400 *ccm*). Die Lösung wird in einen Behälter gebracht, aus dem Heber zu einer Reihe von Büretten führen. Die Vorrichtung ist vor Verdunstung und übermäßiger Belichtung zu schützen. Alle Hähne sind mit Glycerin geschmiert und mit einer Spur „Lubriseal" gedichtet. 6. Ammoniaklösung (D 0,90). 7. 10%ige KCN-Lösung. *Die Einstellung von* (5) erfolgt in folgender Weise: 5—20 *ccm* einer Stammlösung von umkrystallisiertem Bleinitrat (0,01 *mg* Pb/*ccm*) werden in einen 125 *ccm*-

[1]) Hellmut Fischer und Grete Leopoldi, Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern **12**, 44 (1933); vergl. diese Ztschrft. **96**, 128 (1934). N. L. Allport und G. H. Skrimshire, Analyst **57**, 440 (1932); Quart. Journ. Pharm. Pharmacol. **5**, 461 (1932); vergl. diese Ztschrft. **101**, 383 (1935); **104**, 368 (1936). Weiteres Schrifttum im Original. — [2]) Prüfung auf Pb-Verluste durch die Radium-Indikatormethode mit Ra D oder Th B [G. v. Hevesy und R. Hobbie, diese Ztschrft. **88**, 1 (1932)].

Scheidetrichter abgelassen. Bei weniger als 20 *ccm* Stammlösung füllt man mit Wasser auf 20 *ccm* auf. Nach Zusatz von 2 *ccm* (7) und 2 bis 3 Tropfen Phenolrotlösung wird die Lösung mit 5%iger Salpetersäure auf den p_H-Wert 7,5 gebracht. Hat man 0,20 *mg* Pb zur Stellung verwendet, so läßt man 10 *ccm* (5) aus einer Bürette in den Scheidetrichter ab, der dann kräftig geschüttelt wird[1]). Die Grünfärbung der Lösung verschwindet sofort unter Bildung des orangeroten, $CHCl_3$-löslichen Pb-Dithizonkomplexes. Man schüttelt weiter, bis die Farbe sich nicht mehr vertieft. Nach vollkommener Scheidung verwirft man die $CHCl_3$-Schicht bis auf etwa 0,01 *ccm*, extrahiert mit 5 *ccm* (5) und, nach jedesmaliger Entfernung des letzten $CHCl_3$-Auszuges, mit immer kleineren Mengen (5). Nahe dem Endpunkt setzt man jedesmal 0,1 *ccm*, schließlich 0,05 *ccm* (5) unter Zugabe einiger Tropfen $CHCl_3$ zu. Schließlich ändert sich das Grün des zugesetzten Reagenses etwas und nimmt einen rötlichen Schimmer an, der nach Schütteln bestehen bleibt. Ein darauffolgender Zusatz von 0,05 *ccm* (5) darf keine merkliche Farbänderung zeigen. Dieser grüne Ton wird als Endpunkt betrachtet und der Verbrauch von (5) an der Bürette abgelesen. Nach Abzug eines mit 20 *ccm* Wasser erhaltenen Blindwertes wird das Bleiäquivalent von (5) berechnet. Stellung zu Beginn jedes Analysentages.

Vorbereitung der Probe: 10—15 *g* Vollblut werden mit 15 *ccm* Salpetersäure (D 1,42) auf etwa 5 *ccm* eingeengt. Dann setzt man 2 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84) zu und erhitzt bei derselben Temperatur bis zur völligen Vertreibung der Stickoxyde. Nun erhitzt man allmählich stärker, bis SO_3-Schwaden entweichen. Gleich darauf gibt man in den heißen Aufschluß tropfenweise 2 *ccm* Perchlorsäure (D 1,54) und vertreibt nachher das Schwefeltrioxyd 5 Minuten lang. Endvolumen etwa 3 *ccm*. Bei dieser Probemenge ist Zusatz von 0,05 *g* bleifreien Selens als Katalysator entbehrlich. Der kalte Aufschluß wird mit 5 *ccm* Wasser versetzt und der Rückstand durch Zusatz von 5 *ccm* (2) und Erhitzen gelöst. Dann macht man mit (6) eben alkalisch gegen Lackmus, setzt 5 *ccm* (1) zu und löst durch gelindes Erwärmen vollständig. Man fügt 2 *ccm* (7) zu und macht mit (6) alkalisch, 2 Tropfen über Lackmusalkalität. *Blei* (und *Wismut*, falls vorhanden) wird durch Extraktion der wie oben behandelten Probe mit (4) abgetrennt; die sorgfältige Auswaschung des bisher benutzten Gefäßes wird dadurch kontrolliert, daß man 1 Tropfen (7), 0,5 *ccm* Wasser und die ersten 5 *ccm* (4), die zum Auszug verwendet werden, in diesen Kolben bringt, ihn kräftig schüttelt und seinen Inhalt quantitativ in den 250 *ccm*-Schütteltrichter spült, in dem sich das zu untersuchende Material befindet. Nach Ausschütteln ist die Farbe der $CHCl_3$-Schicht je nach der vorhandenen Pb-Menge orangerot (viel Pb), purpurn, schließlich grün (kein Blei). Die Extraktion der wäßrigen Lösung wird mit aufeinanderfolgenden 5 *ccm*-Anteilen (4) fortgesetzt, bis die Farbe eines frisch zugesetzten Dithizonanteils unverändert bleibt; die Anteile werden in einem 125 *ccm*-Scheidetrichter vereinigt. Die wäßrige Schicht wird nach einer

[1]) Am besten mechanisch.

letzten Extraktion verworfen und das Gesamtvolumen der Dithizonlösung vermerkt (Hinweis auf die Pb-Menge bei der Endbestimmung). Die $CHCl_3$-Lösung des Pb-Dithizonkomplexes wird zuerst mit 25 *ccm* Wasser gewaschen, die 1 Tropfen (7) enthalten, quantitativ abgetrennt und bis auf etwa 0,2 *ccm* in einen zweiten 125 *ccm*-Scheidetrichter gebracht. Man setzt nacheinander kleine Anteile $CHCl_3$ zu und läßt sie wie oben ab. Das Blei wird durch Schütteln des Gesamtextraktes mit 10 *ccm* 1%iger Salpetersäure als Nitrat in die wäßrige Lösung gebracht. Nach Trennung der beiden Phasen wird diese $Pb(NO_3)_2$-Lösung I einmal mit $CHCl_3$ gewaschen. Das Wasch-Chloroform wird mit dem Gesamtextrakt vereinigt und mit 10 *ccm* frischer 1%iger Salpetersäure extrahiert. Die wäßrige Schicht wird nach Behandlung wie oben mit (I) vereinigt und so lange mit kleinen Anteilen $CHCl_3$ gewaschen, bis ein frisch zugesetzter Anteil farblos bleibt.

Titrimetrische Endextraktion: Hat die anfängliche Dithizonextraktion die Gegenwart von mehr als 0,2 *mg* Pb angezeigt, so wird die Probe auf bekanntes Volumen verdünnt und ihr ein aliquoter Teil entnommen. Enthält die Probe bis zu 0,5 *mg*, so wird das Extraktionsreagens mit bekannter Pb-Menge gestellt. Doch ist es bequemer, mit höchstens 0,2 *mg* Pb zu arbeiten. Die Probe wird zur Endbestimmung durch Zusatz von 2 *ccm* (7), 2—3 Tropfen Phenolrot und tropfenweisen Zusatz von 5%igem Ammoniak bis zu einem p_H-Wert von 7,5 vorbereitet. Die Endbestimmung wird mit (5) wie zur Stellung dieses Reagenses ausgeführt. Bei der 1. Extraktion werden 15—25% des Gesamtvolumens an voraussichtlich nötiger Lösung (5) benutzt, danach immer kleinere Anteile (siehe oben). Über das Vorgehen im Fall eines Überschreitens des Endpunktes werden im Original Angaben gemacht.

Entgegen Allport und Skrimshire (a. a. O.) stören Nitrate die doppelte Extraktion des Bleis nicht, auch nicht neben viel Eisen. Zu 15 *g* Blut zugesetztes Blei wurde mit einem Fehler von durchschnittlich $\pm$ 0,001 *mg* Pb wiedergefunden. Mehrere Vorsichtsmaßregeln und Tabellen werden im Original mitgeteilt.

Direkte Bestimmung des anorganischen Eisens in biologischen Materialien. Veranlaßt durch das Versagen der Rhodanidreaktion (Schrifttum im Original) schlägt S. L. Tompsett[1]) Thioglykolsäure zu diesem Zweck vor. *Erfordernisse:* Alle Filtrierpapiere werden mit verdünnter Salzsäure und destilliertem Wasser gewaschen, dann getrocknet. 1. Eisenalaun-Stammlösung (1 *ccm* = 0,01 *mg* Fe) mit 0,0855 *g* Fe-Alaun in 1 *l* 1%iger Schwefelsäure. 2. Thioglykolsäure. 3. Ammoniak (D 0,880). 4. Trichloressigsäure, 20%ig, im Vakuum destilliert.

1. *Direkte Bestimmung des Eisens im Hühnerei-Enteiweißungsfiltrat*

[1]) Biochemical Journ. **28**, 1536 (1934). Siehe R. Andreasch, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **12**, 1391 (1879); vergl. diese Ztschrft. **18**, 601 (1879). E. Lyons, Journ. Americ. Chem. Soc. **49**, 1916 (1927); vergl. diese Ztschrft. **73**, 362 (1928). R. F. Hanzal, Proc. Roy. Soc. of Exp. Biol. a. Med. **30**, 846 (1933). B. R. Burmester, Journ. of Biol. Chem. **105**, 189 (1934).

mittels Thioglykolsäure: Der Inhalt eines Eies wird gut gemischt und auf 100 *ccm* verdünnt. 10 *ccm* der Mischung werden mit 2 *ccm* (2) behandelt, gut gemischt und mit 15 *ccm* (4) versetzt. Das Gemisch wird auf 30 *ccm* verdünnt und filtriert. 5 *ccm* des Filtrates werden mit 1 *ccm* verdünnter Lösung (3) gemischt. Die erhaltene Färbung wird in einem Colorimeter mit einem Standard verglichen, der, wie folgt, hergestellt ist: 2 *ccm* (1) werden in ein Proberohr eingemessen, dann mit 0,33 *ccm* (2) und 2,5 *ccm* (4) versetzt; nach Auffüllen auf 5 *ccm* und Zusatz von 1 *ccm* (3) wird gut geschüttelt.

Zum Vergleich wird das Gesamteisen im Ei mittels der Rhodanidmethode, nach Veraschung mit Schwefelsäure-Perchlorsäure und Amylalkoholextraktion des erzeugten Ferrirhodanids, colorimetriert.

Innerhalb der Versuchsfehler ergeben beide Methoden denselben Fe-Wert. Zugesetztes EisenIII läßt sich nach der Thioglykolsäuremethode quantitativ wiederfinden.

Eidotter gibt nach Veraschung innerhalb 4% stimmende Werte nach beiden Methoden.

2. *Nichthämoglobineisen:* a) *10 ccm Serum* werden mit 24 Tropfen (2) behandelt und gut gemischt. Dann setzt man 10 *ccm* (4) zu, mischt gut und filtriert. Zu 5 *ccm* des Filtrats gibt man 0,5 *ccm* (3) und schüttelt. Die Färbung wird mit einer frisch bereiteten Standardreihe verglichen: 0,004, 0,003 und 0,002 *mg* Fe. Auch zugesetztes EisenII läßt sich quantitativ wiederfinden. *b) 5 ccm Oxalat-Vollblut* werden mit gleichem Volumen Wasser und 18 Tropfen (2) versetzt; weiter wie 2 a, nur verwendet man 5 *ccm* (4) und vergleicht im Colorimeter mit einem gleich bereiteten Standard, der 0,015 *mg* Fe enthält. Auch hier läßt sich als Eisenalaun zugesetztes Eisen quantitativ wiederfinden.

3. Schließlich wird eine *Bestimmung des Eisengehalts von Harn* mittels Colorimetrie eines amylalkoholischen Ferrirhodanidauszugs nach saurer Veraschung beschrieben. (Zahlreiche Tabellen im Original.)

R. R. Roepke[1]) umgeht bei seiner Bestimmung der Phosphorfraktionen im Blutserum verschiedene Nachteile des colorimetrischen Verfahrens von H. H. Green[2]), der die Probe mit Ca-Acetat veraschte und vor der Farbentwicklung mit Ammoniak neutralisiert hatte (Phenolphthalein). 1. *Gesamtphosphor:* In ein 150 *ccm*-Becherglas pipettiert man von dem verdünnten Serum einen aliquoten Teil, der 0,05—0,15 *mg* P enthält. Man setzt 2 *ccm* einer 50%igen Lösung von $Mg(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ zu und dampft auf einer Heizplatte ab. Sobald ein Teil der Asche weiß geworden ist, erhitzt man 15—20 min bei der höchsten Temperatur. Sind kohlige Reste vorhanden, so wird nach Zusatz einiger *ccm* Wasser und eines Tropfens Salpetersäure weiter erhitzt. Die eingetrocknete Probe wird über freier Flamme oder in einer Muffel erhitzt, bis das Magnesiumnitrat zersetzt ist und weiße Asche zurückbleibt. Diese löst man in 2,5 *ccm* 10 n-Schwefelsäure und 10—20 *ccm* Wasser und erwärmt bis

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 78 (1935). — [2]) Journ. Agr. Sci. **18**, 372 (1928).

zur völligen Lösung. Man läßt erkalten, setzt ein Stück rotes Kongopapier zu und neutralisiert mit Ammoniak. Die Lösung wird durch ein Trichterchen, in dessen Hals eine Glasperle oder Verengung das Reagenspapier zurückhält, in einen 100 *ccm*-Meßkolben gegossen und mit Wasser auf 70—80 *ccm* gebracht. Von hier ab werden Probe und Standard gleichmäßig behandelt. *Standard:* 15 *ccm* P-Stammlösung (0,01 *mg* P/*ccm*) und 5 *ccm* 5 n-$(NH_4)_2SO_4$-Lösung werden in einem Meßkolben auf 70—80 *ccm* verdünnt. Probe und Standard werden aus einer Bürette mit je 2 *ccm* Molybdänsäure-Schwefelsäure-Reagens nach Denigès versetzt. Man füllt zur Marke auf, setzt je 5 *ccm* $SnCl_2$-Lösung zu und mischt. Nach 1—2 Minuten vergleicht man im Colorimeter (Standard 30 *mm*). 2. *Lipoidphosphor:* Man bringt 10—20 *ccm* des Alkohol-Ätherfiltrats (entsprechend 0,2—0,4 *ccm* Serum) in ein Becherglas, das 1 *ccm* $Mg(NO_3)_2$-Lösung enthält, und geht wie oben vor. 3. *Gesamter säurelöslicher Phosphor:* 5—10 *ccm* CCl_3COOH-Filtrat (1 Volumen Serum auf 4 Volumina 10%iger Trichloressigsäure) und 1 *ccm* $Mg(NO_3)_2$-Lösung werden in ein Becherglas gebracht. Weiter wie (1). Die ganze Trichloressigsäure ist auf der Heizplatte zu verflüchtigen, bevor man über freier Flamme erhitzt.

Die mikrogravimetrische Bestimmung von Kieselsäure in Geweben von J. C. Morgan und E. J. King[1]) besteht aus Veraschen und Abrauchen mit Flußsäure unter teilweiser Benutzung von Emich- und Preglapparaturen und -methoden. *Apparate:* Emichfilterstäbchen, Platinspitzenzangen und -pinzetten, 10 *ccm*-Platintiegel (paarweise in mit Uhrglas bedeckten 250 *ccm*-Pyrex-Bechergläsern aufbewahrt, die während Arbeitspausen in einem Exsiccator stehen). Oberhalb der Heizvorrichtungen sind Staubschirme (kleine rostfreie Stahlbleche) angebracht.

Ausführung: Die Tiegelchen werden mit Chromsäure oder durch Auskochen mit etwas Perchlorsäure gereinigt. Nach dem Abspülen werden sie in einer Bunsenflamme geglüht, im Exsiccator ½ Stde. erkalten gelassen und gewogen. Falls man das Gewicht des Veraschungsrückstandes nicht zu kennen braucht, wird nur auf 0,1 *mg* gewogen. Proben von trockenem, gepulvertem Gewebe (100—500 *mg*) werden mit derselben Genauigkeit rasch eingewogen. Jedem Tiegel entspricht ein Pregltarafläschchen. Man verascht sehr vorsichtig auf mit Asbestpapier bedeckter Heizplatte bis zur Verkohlung und zur Vertreibung flüchtiger Substanzen. Später wird am besten im Ringbrenner (siehe unten) erhitzt. Glüht der Tiegel rot, so läßt man seinen Boden etwa ½ min lang von der vollen Flamme bestreichen. *Unlöslichmachen der Kieselsäure:* Die Rückstände werden mit je 3 *ccm* 70%iger Perchlorsäure[2]) versetzt. Die bedeckten Tiegel werden auf einer Heizplatte wie oben in gutem Abzug 10—15 min erhitzt, ohne daß der Inhalt eintrocknet. Nach Erkalten auf Asbestunterlage wird das Kondensat von den Deckeln in die Tiegel gespült, diese werden mit kieselsäurefreiem

[1]) Journ. of Biol. Chem. **95**, 613 (1932). Siehe E. J. King und H. Stantial, Biochemical Journ. **27**, 990 (1933); vergl. diese Ztschrft. **102**, 459 (1935). — [2]) H. H. Willard und W. E. Cake, Journ. Americ. Chem. Soc. **42**, 2208 (1920); vergl. diese Ztschrft. **68**, 115 (1926).

destillierten Wasser fast ganz gefüllt; nun filtriert man durch ein Emich-filterstäbchen, dessen Saugplatte mit einem feinporigen, aschearmen Filter (z. B. Whatman Nr. 42, 5,5 *cm*) bewickelt ist[1]). *Filtration:* Man hält den Tiegel beim Saugen mit der Pinzette unter das Stäbchenende (Zeichnung im Original). Nach 5—6maligem Waschen mit destilliertem Wasser wird das Papier mit der Pinzette in den Tiegel geschoben. Während der Tiegel bei 110° getrocknet wird, filtriert man den Inhalt des nächsten. Die trockenen Papiere werden mittels Ringbrenners (siehe unten) verascht (Entflammung vermeiden!). Dann läßt man die Tiegel in ihren Bechergläsern erkalten. *Abrauchen:* Jeder Tiegel wird mit 0,1 *ccm* reinster konz. Schwefelsäure beschickt und in einen Ringbrenner[2]) gestellt, der aus einer Grundplatte mit Preßasbesteinlage und einem Ring besteht, der knapp unter dem Tiegelrand waagerechte Flammen von Punktform bis 2,5 *cm* Länge austreten läßt. Man erhitzt auf Dunkelrotglut des Tiegelrandes. Nach Verschwinden der Dämpfe wird die Flamme voll aufgedreht: man sieht auf die Uhr, hebt den Tiegel bis zum vollständigen Ausglühen hoch und glüht seinen schiefliegenden Boden durch. Nach 20—30 Sekunden wird der Tiegel sofort in sein Becherglas (im Exsiccator) gestellt. Nach 30 min langem Erkalten werden die Tiegel mit trockenem Rehleder abgeputzt, reihenweise in das Waagengehäuse gestellt und auf 0,001 *mg* gewogen. Dann stellt man die Tiegel in einen zweiten Satz eigens vorbereiteter Bechergläser, setzt aus einer Bakelitpipette je 0,5 *ccm* Flußsäure (möglichst frei von nicht flüchtigen Anteilen), dann je 0,1 *ccm* konz. Schwefelsäure zu und raucht sehr vorsichtig ab, wie oben. Ist die Hauptmenge der Flüssigkeit verdampft, so wird die Hitze bis fast zur Rotglut gesteigert. Weiter wie oben. Es ist selten nötig, das Abrauchen mit Flußsäure zu wiederholen. Gelegentlich Blindwerte! Doppelbestimmungen von 2 Geweben (4 Tiegel) dauern rund 8 Stdn. (Tabelle im Original).

G. E. Vladimirov und J. A. Epstein[3]) bestimmen Bromid neben großen Chloridmengen durch nasse Verbrennung der organischen Substanz mit konz. Salpetersäure neben überschüssigem Silbernitrat. Überführung des entstandenen Niederschlags ($AgCl + AgBr$) mit Na-Amalgam in Na-Halogenide und elektrometrische Titration[4]) nach Ausfällung der Hauptmenge der Chloride mit Aceton.

Ausführung im Serum, dem eine bekannte Brommenge zugesetzt ist: 1. *Veraschung:* 2 *ccm* Serum werden in einem Hagedorngläschen mit 7 *ccm* konz., an $AgNO_3$ 10 n-Salpetersäure versetzt und auf dem siedenden Wasserbad bis zur Hellgelbfärbung und Klärung des Überstehenden erwärmt. Nach Absaugen der Flüssigkeit setzt man einige *ccm* Salpetersäure und einige Tropfen der 10 n-Silberlösung zu und erwärmt weiter auf dem Wasserbad, unter vorsichtigem Zusatz einiger Tropfen Perhydrol, bis sich der Niederschlag absetzt. Er wird nach Abhebern der Flüssigkeit

[1]) Zurichtung und Zeichnung siehe Original. — [2]) Zeichnung im Original. — [3]) Mikrochemie **18**, 58 (1935). — [4]) Siehe L. D. Behr, J. W. Palmer, G. Blumenthal und H. T. Clarke, Journ. of Biol. Chem. **88**, 131 (1930).

zweimal mit Wasser gewaschen und in 2 *ccm* Wasser aufgeschwemmt. Jod entweicht im Verlauf des Verfahrens. 2. Das Silberhalogenid wird durch 0,5—2,0 *g* frisch bereiteten Na-Amalgams binnen 10—15 min reduziert. 3. Man filtriert in ein Röhrchen von 2 × 12 *cm* und wäscht das Filter mit 2 × 1 *ccm* Wasser nach. Das Filtrat wird durch vorsichtiges Zutropfen von 1—2 *ccm* n-Schwefelsäure neutralisiert (1 Tropfen Phenolphthaleinlösung). Man engt auf 1—2 *ccm* ein und setzt die 5fache Menge an reinem Äthylalkohol zu. Man filtriert vom ausfallenden Natriumsulfat in ein verschließbares Zentrifugierröhrchen ab und wäscht mit Alkohol nach, wobei sich das Filtrat nicht trüben darf. 4. *Brombestimmung* (auch in reinen Chlorid-Bromidgemischen): Das Filtrat wird auf dem Wasserbad eingetrocknet, der Rückstand in 0,2—0,3 *ccm* Wasser gelöst und mit 5 *ccm* wasserfreiem Aceton versetzt. Die Hauptmenge der Chloride fällt aus und legt sich beim Zentrifugieren an die Gefäßwände. Die Acetonlösung wird in ein reines Gläschen umgegossen, der Rückstand in 1 Tropfen destillierten Wassers gelöst und mit weiteren 2 *ccm* reinem Aceton versetzt. Nach starkem Schütteln und Zentrifugieren wird die Acetonlösung in Gläschen 2 gebracht. Das Aceton wird auf dem (nicht siedenden!) Wasserbad vorsichtig verdampft und der Trockenrückstand in 3—5 *ccm* 5%iger $Ba(NO_3)_2$-Lösung gelöst. — Elektrode ist ein ringförmig gebogener, dicker Ag-Draht. Die Probelösung ist mit der Standardelektrode durch eine mit übersättigter $NaNO_3$-Lösung gefüllte und mit Wattepfröpfchen verschlossene Glasbrücke verbunden, die mit dem einen Knie in die Probelösung taucht, mit dem anderen in die Standardelektrode (Chinhydronelektrode mit 0,01 n-Salzsäure nach G. E. Vladimirov). Die Potentialdifferenz wird nach der Kompensationsmethode bestimmt. Nullinstrument ist ein Spiegelgalvanometer. Man titriert mit 0,01 n-$AgNO_3$-Lösung bis zum größten Potentialsprung: Brom. Nun wird grob bis zum zweiten Potentialsprung titriert, um die Chloridmenge zu schätzen. Ist nur (zugesetztes) anorganisches Brom zu bestimmen, so läßt sich die Veraschung durch vorherige Enteiweißung mit $Zn(OH)_2$ abkürzen.

Bei Titration von reinen (NaCl + NaBr)-Gemischen beträgt der relative Fehler 1—6% (molare Konzentration Br:Cl = 1:170). Bestimmungsgrenze 0,24 *mg* Br. Genauigkeit im Blutserum 4%. — Die Methode ist zu einer Bestimmung des normalen Broms in tierischem Material nicht empfindlich genug, eignet sich aber zur Bestimmung selbst geringer Brombelastungen. P. Haas.

Apomorphin als Redoxindikator bei Bestimmung des Antimonit-Ions mit Kaliumbromat.

Von

L. Szebellédy und **K. Sik.**

Mitteilung aus dem I. Chemischen Institut
der Kgl. Ung. Péter Pázmány-Universität zu Budapest.
(Direktor: Prof. publ. ord. Dr. T. Széki.)

[Eingegangen am 25. November 1936.]

In einem vor einigen Jahren erschienenen Aufsatz zur Bestimmung des Arsenit-Ions mit Kaliumbromat haben die Verfasser[1]) kolloidales, rotes Selen als Redoxindikator empfohlen.

In letzter Zeit hat sich E. Schulek[2]) mit der Frage befaßt und gefunden, daß auch das α-Naphthoflavon ein äußerst geeigneter Redoxindikator bei Kaliumbromat-Titrationen ist.

Die Verfasser haben ihre Untersuchungen fortgesetzt, um die Zahl der in Gegenwart von freien Halogenen anwendbaren reversiblen Redoxindikatoren zu erweitern, und gefunden, daß unter bestimmten Versuchsbedingungen das Apomorphin bei der Bestimmung des Antimonit-Ions mit Kaliumbromat als reversibler Redoxindikator gebraucht werden kann.

Die Orientierungsversuche haben gezeigt, daß die verdünnte salzsaure Lösung einer geringen Menge Apomorphin durch Einwirkung von freiem Brom lebhaft rosenrot gefärbt und durch Versetzen mit Kaliumantimonyltartrat entfärbt wird. Der Versuch kann in beiden Richtungen öfters wiederholt werden, das Apomorphin verhält sich also auch in Gegenwart von freien Halogenen als reversibler Redoxindikator.

Es war nun festzustellen, welche Apomorphinmengen bei der Antimonit-Ion-Bestimmung mit Kaliumbromat am zweckmäßigsten anzuwenden sind; ferner, in welchem Maße die Lösung angesäuert werden soll und bei welcher Temperatur die Titration vorzunehmen ist.

[1]) L. Szebellédy und K. Sik, diese Ztschrft. **97**, 186 (1934). – [2]) Diese Ztschrft. **102**, 111 (1935).

Aus den Versuchen ergab sich, daß das Apomorphin selber eine zwar geringe, aber doch merkliche Brommenge verbraucht, bevor seine Lösung sich rosenrot färbt. Deshalb ist es ratsam, möglichst kleine Apomorphinmengen als Indikator anzuwenden, deren eigener Bromverbrauch so klein ist, daß beim Ergebnis der Titration keine Indikatorkorrektion in Betracht gezogen werden muß. Außerdem stellte sich heraus, daß die zu untersuchende Lösung nicht zu stark angesäuert werden darf, weil sonst die farblose Lösung des Indikators nicht unmittelbar rosarot gefärbt wird, sondern die Farbe der Lösung erst in ein immer dunkler werdendes Gelb übergeht und erst dann die Farbe immer ausgeprägter rosa getönt wird. Unter solchen Umständen kann die Endreaktion nicht mit der nötigen Schärfe beobachtet werden. Bei Reduktions- und Oxydationstitrationen ist die Endreaktion im allgemeinen ein zeitlicher Prozeß, und deswegen benötigt der Farbumschlag der Redoxindikatoren eine gewisse Zeit[1]). Das ist auch bei dem Apomorphin der Fall; hält man aber die zu untersuchende Lösung während der Titration auf 45—50°, so wird die Endreaktion wesentlich beschleunigt und die Zeit, welche bei dem Äquivalenzpunkt vom Einfallen der letzten Tropfen bis zur Endreaktion verstreicht, wird auf 10—20 Sekunden verkürzt.

Nach unseren Erfahrungen ist also die oxydimetrische Bestimmung des Antimonit-Ions mit Apomorphin als Redoxindikator am zweckmäßigsten in folgender Weise durchzuführen.

Die zu untersuchende Lösung, welche das Antimon in dreiwertiger Form enthält, wird mit Wasser auf 50 *ccm* ergänzt. Dann versetzt man mit so viel Salzsäure, daß die Flüssigkeit 5% Salzsäure enthalten soll, und erwärmt auf 45—50°. Zu der erwärmten Flüssigkeit fügt man 0,3 *ccm* 0,1%ige, mit 5%iger Salzsäure bereitete Apomorphinhydrochloridlösung tropfenweise hinzu. Die so vorbereitete Lösung wird so lange mit der 0,1 n-Kaliumbromat-Maßlösung versetzt, bis die Flüssigkeit von dem letzten Tropfen der Maßlösung rosenrot gefärbt wird, wobei in der Nähe des Äquivalenzpunktes nach jedem Tropfen 10—20 Sekunden gewartet werden soll.

Die Forderungen dieser Vorschrift sollen möglichst genau eingehalten werden, denn bedeutende Veränderungen der Versuchsbedingungen können Störungen verursachen: wenn die zu untersuchende Lösung beispielsweise nicht 5%, sondern 10% Salzsäure enthält, so ist die Endreaktion nicht scharf genug.

In der folgenden Tabelle werden Versuche zusammengefaßt, die nach dem oben beschriebenen Verfahren durchgeführt worden sind:

[1]) Erna Brennecke, Die chemische Analyse, XXXIII. Neuere maßanalytische Methoden, S. 121 (1935).

Eingemessen: Etwa 0,1 n-Kaliumantimonyltartratlösung		
10 *ccm*	20 *ccm*	30 *ccm*
Berechnet: 0,1 n-Kaliumbromatlösung		
10,32 *ccm*	20,64 *ccm*	30,96 *ccm*
Verbraucht: 0,1 n-Kaliumbromatlösung		
10,33 *ccm*	20,65 *ccm*	30,98 *ccm*
10,35 „	20,64 „	31,00 „
10,35 „	20,64 „	30,98 „
10,35 „	20,64 „	30,99 „
10,37 „	20,65 „	30,98 „
10,36 „	20,64 „	30,99 „
Mittelwert: 10,35 *ccm*	Mittelwert: 20,64 *ccm*	Mittelwert: 30,99 *ccm*
Unterschied zwischen der berechneten und verbrauchten Kaliumbromatlösung		
+ 0,03 *ccm*	± 0	+ 0,03 *ccm*

Bei den in der Tabelle angeführten Versuchen wurde zu der Berechnung der zur Titration von 10 *ccm* und 30 *ccm* der etwa 0,1 n-Kaliumantimonyltartratlösung erforderlichen Menge an 0,1 n-Kaliumbromatlösung (berechnete Kaliumbromatlösung) die Menge der 0,1 n-Kaliumbromatlösung, welche bei der Titration von 20 *ccm* der etwa 0,1 n-Kaliumantimonyltartratlösung verbraucht wurde (Mittelwert), zu Grunde gelegt. In den einzelnen Versuchsreihen weist der geringe Unterschied zwischen den Parallelversuchen darauf hin, daß die Endreaktion sehr genau zu beobachten ist. Der sehr geringe Unterschied zwischen der verbrauchten und der berechneten Menge an 0,1 n-Kaliumbromatlösung bei verschiedenen Mengen Kaliumantimonyltartratlösung bedeutet, daß der Indikator richtig arbeitet, in dem Sinne, daß zwischen der eingemessenen Kaliumantimonyltartratmenge und der Menge der bei der Titration verbrauchten Lösung strenge Proportionalität besteht.

Um die Frage zu klären, ob der Indikator den wahren Endpunkt der Reaktion anzeigt, hat Herr J. Jónás die oben untersuchte Kaliumantimonyltartratlösung auf potentiometrischem Wege titriert. Die Versuchsergebnisse waren folgende:

Eingemessen: 20 *ccm* der etwa 0,1 n-Kaliumantimonyltartratlösung

Verbraucht: 0,1 n-Kaliumbromatlösung

Auf potentiometrischem Wege	Bei Anwendung von 0,3 *mg* Apomorphin-Indikator
20,64 *ccm*	20,65 *ccm*
20,63 „	20,64 „
20,63 „	20,64 „
Mittelwert: 20,63 *ccm*	20,64 „
	20,65 „
	20,64 „
	Mittelwert: 20,64 *ccm*

Es ist ersichtlich, daß die auf potentiometrischem Wege und bei Anwendung des Apomorphinindikators erhaltenen Resultate identisch sind.

Ferner führten wir Untersuchungen durch, um festzustellen, ob bei der Anwendung eines Vielfachen der vorgeschriebenen Apomorphinmenge wegen des eigenen Bromverbrauches des Indikators eine Korrektion bei der Berechnung des Resultates in Betracht zu ziehen ist und wieviel diese Korrektion beträgt. Die Versuchsergebnise waren folgende:

Eingemessen: 20 *ccm* der etwa 0,1 n-Kaliumantimonyltartratlösung

Verbraucht: 0,1 n-Kaliumbromatlösung

Auf potentiometrischem Wege	0,6 *mg* Apomorphin-Indikator	0,9 *mg* Apomorphin-Indikator	1,2 *mg* Apomorphin-Indikator
Mittelwert 20,63 *ccm*	20,68 *ccm*	20,73 *ccm*	20,79 *ccm*
	20,68 „	20,74 „	20,79 „
	20,69 „	20,73 „	20,78 „
	Mittelwert: 20,68 *ccm*	Mittelwert: 20,73 *ccm*	Mittelwert: 20,79 *ccm*

Wie ersichtlich, braucht bei der Anwendung der vorschriftsmäßigen 0,3 *mg* Apomorphin keine Indikatorkorrektion in Betracht gezogen zu werden; dagegen muß man bei Anwendung von 0,6 *mg* Apomorphin 0,05 *ccm*, bei Anwendung von 0,9 *mg* Apomorphin 0,10 *ccm* abziehen. Die Anwendung von 1,2 *mg* Apomorphin als Indikator ist

nicht allein aus dem Grunde unzweckmäßig, weil die Indikatorkorrektion verhältnismäßig hoch ist (— 0,15 *ccm*), sondern auch deshalb, weil in Gegenwart von allzuviel Apomorphin die Endreaktion sehr verzögert wird.

Maßanalytische Bestimmung der Bromate auf indirektem Wege.

Von

Ing.-Chemiker **Imre v. Stetina.**

Mitteilung aus der Kgl. Ungarischen landwirtschaftlich-chemischen und Paprika-Versuchsstation in Szeged.
(Leiter: Kgl. Oberchemiker István Szanyi.)

[Eingegangen am 3. Dezember 1936.]

Bei maßanalytischen Bestimmungen des Arsens nach St. György[1]) kam mir der Gedanke, Bromate derart zu bestimmen, daß man sie in stark salzsaurer Lösung auf eine bekannte Menge arseniger Säure einwirken läßt und den Überschuß mit $KBrO_3$-Lösung zurücktitriert. Ein ähnliches Bestimmungsverfahren haben, wie ich beim Studium der Literatur fand, F. A. Gooch und J. C. Blake[2]) mitgeteilt, wobei die Bromatlösung in eine überschüssige Lösung von arseniger Säure eingelassen und das nicht verbrauchte dreiwertige Arsen mit Jodlösung zurückgemessen wird. Hinsichtlich der Einzelheiten dieser Methode sei auf die Originalarbeiten hingewiesen.

Tabelle I.

Angewendete Substanzmenge in je 10 *ccm* Lösung: 0,0506 *g* $KBrO_3$.
Angewendete As_2O_3-Lösung: 25 *ccm* = 24,68 *ccm* 0,1 n-Lösung.

	Zur Rücktitration verbraucht 0,1 n-$KBrO_3$Lösung	Zur Reduktion verbraucht 0,1 n-As_2O_3-Lösung	Gefunden $KBrO_3$	Differenz
	ccm	*ccm*	*g*	*mg*
1	6,49	18,19	0,0506	± 0
2	6,52	18,16	0,0506	± 0
3	6,50	18,18	0,0506	± 0
4	6,51	18,17	0,0506	± 0
5	6,55	18,13	0,0505	— 0,1
6	6,51	18,17	0,0506	± 0
	Mittel: 6,51	18,17	0,0506	± 0

[1]) Diese Ztschrft. **32**, 415 (1893). [2]) Americ. Journ. Science [4] **14**, 285 (1902); Ztschrft. f. anorg. Chem. **33**, 96 (1903).

Ich führte mit meiner Methode zunächst Beleganalysen mit analytisch reinem, nochmals umkrystallisiertem und bei 100° getrocknetem Kaliumbromat durch. Die Ergebnisse geben die Tabellen I, II und III wieder.

Tabelle II.

Angewendete Substanzmenge in je 10 *ccm* Lösung: 0,1001 *g* $KBrO_3$.
Angewendete As_2O_3-Lösung: 50 *ccm* = 49,72 *ccm* 0,1 n-Lösung.

	Zur Rücktitration verbraucht 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung *ccm*	Zur Reduktion verbraucht 0,1 n-As_2O_3-Lösung *ccm*	Gefunden $KBrO_3$ *g*	Differenz *mg*
1	13,79	35,93	0,1000	— 0,1
2	13,78	35,94	0,1000	— 0,1
3	13 77	35,95	0,1001	± 0
4	13,76	35,96	0,1001	± 0
5	13,78	35,94	0,1000	— 0,1
6	13,78	35,94	0,1000	— 0,1
Mittel:	13,78	35,94	0,1000	— 0,1

Tabelle III.

Angewendete Substanzmenge in je 10 *ccm* Lösung: 0,2002 *g* $KBrO_3$.
Angewendete As_2O_3-Lösung: 100 *ccm* = 99,44 *ccm* 0,1 n-Lösung.

	Zur Rücktitration verbraucht 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung *ccm*	Zur Reduktion verbraucht 0,1 n-As_2O_3-Lösung *ccm*	Gefunden $KBrO_3$ *g*	Differenz *mg*
1	27,49	71,95	0,2003	+ 0,1
2	27,44	72,00	0,2005	+ 0,3
3	27,50	71,94	0,2003	+ 0,1
4	27,48	71,96	0,2003	+ 0,1
5	27,49	71,95	0,2003	+ 0,1
6	27,47	71,97	0,2004	+ 0,2
Mittel:	27,48	71,96	0,2003	+ 0,15

Die Brauchbarkeit der Methode sollen drei weitere Analysen von praktischen Fällen bestätigen. Die erhaltenen Werte sind mit denen der parallel angewendeten jodometrischen Methode in den Tabellen IV, V und VI zusammengestellt.

Tabelle IV.

Untersuchte Substanz: „Kalium bromicum 100%“ Merck.
Angewendete Substanzmenge: 2,0920 *g* in 200 *ccm*; davon wurden je 10 *ccm* indirekt und jodometrisch titriert.
Angewendete As_2O_3-Lösung 50 *ccm* = 49,74 *ccm* 0,1 n-Lösung.

	Zur Rücktitration verbraucht 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung *ccm*	Zur Reduktion verbraucht 0,1 n-As_2O_3-Lösung *ccm*	Gehalt an $KBrO_3$ %
1	12,19	37,55	99,95
2	12,19	37,55	99,95
3	12,19	37,55	99,95
Mittel:	12,19	37,55	99,95

	0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung *ccm*	Gehalt an $KBrO_3$ %
1	37,57	99 99
2	37,56	99,97
3	37,56	99,97
Mittel:	37,56	99,98

Tabelle V.

Untersuchte Substanz: Handelsware „purissimum“
Angewendete Substanzmenge: 2,1640 *g* in 200 *ccm*; davon wurden je 10 *ccm* indirekt und jodometrisch titriert.
Angewendete As_2O_3-Lösung: 50 *ccm* = 49,72 *ccm* 0,1 n-Lösung.

	Zur Rücktitration verbraucht 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung *ccm*	Zur Reduktion verbraucht 0,1 n-As_2O_3-Lösung *ccm*	Gehalt an $KBrO_3$ %
1	11,00	38,72	99,63
2	10,98	38,74	99,68
3	10,99	38,73	99,65
Mittel:	10,99	38,73	99,65

	0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung *ccm*	Gehalt an $KBrO_3$ %
1	38,72	99,62
2	38,70	99,58
3	38,71	99,61
Mittel:	38,71	99,60

Tabelle VI.

Untersucht wurde eine $KBrO_3$-Lösung unbekannter Konzentration. Je 25 *ccm* der Lösung wurden indirekt und jodometrisch titriert. Angewendete As_2O_3-Lösung: 50 *ccm* = 49,78 *ccm*.

	Zur Rücktitration verbraucht 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung *ccm*	Zur Reduktion verbraucht 0,1 n-As_2O_3-Lösung *ccm*	Gehalt an $KBrO_3$ in 25 *ccm* Lösung *g*
1	24,76	25,02	0,0697
2	24,77	25,01	0,0696
3	24,78	25,00	0,0696
	Mittel: 24,77	25,01	0,0696

	0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung *ccm*	Gehalt an $KBrO_3$ in 25 *ccm*-Lösung *g*
1	25,07	0,0698
2	25,08	0,0698
3	25,08	0,0698
	Mittel: 25,07	0,0698

Wie die obigen Zahlen zeigen, stimmen die durch indirekte Bestimmung erhaltenen Werte mit denen der jodometrischen Methode recht gut überein.

Die Arbeitsmethode, die meine angeführten Analysenergebnisse ergab, ist folgende:

Die zu untersuchende Bromatlösung gibt man zu einer gemessenen Menge (auf je 0,1 *g* Alkalibromat 50 *ccm*) einer 0,1 n-Lösung von arseniger Säure; dann säuert man mit Salzsäure (D 1,19) stark an (etwa 20 *ccm* auf 100 *ccm* Lösung). Nach Zugabe von 1—2 Tropfen einer 0,1%igen Lösung von Methylorange gibt man 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung tropfenweise hinzu, bis durch Zerstörung des Indikators eine Entfärbung der Lösung eintritt. Die letzten Tropfen der Maßlösung müssen nach meiner Beobachtung mit Pausen von $^1/_2$ min zugegeben werden, da die Indikatorzerstörung keine plötzliche ist. Bei genaueren Bestimmungen ist es ratsam, einen rohen Vorversuch anzustellen, damit man bei der genauen Bestimmung die Hauptmenge bis auf etwa 0,2 *ccm* in gewohntem Tempo, den Rest aber von hier an tropfenweise mit Pausen von $^1/_2$ min zugeben kann.

Arsenige Säure wird durch die Bromsäure nach folgender Gleichung oxydiert:

$$3\,As_2O_3 + 2\,KBrO_3 + 2\,HCl = 2\,KCl + 2\,HBr + 3\,As_2O_5.$$

Der erste überschüssige Tropfen der $KBrO_3$-Maßlösung macht Brom frei, das den Indikator zerstört:

$$KBrO_3 + 5\,HBr + HCl = KCl + 3\,H_2O + 3\,Br_2.$$

1 *ccm* 0,1 n-As_2O_3-Lösung entspricht 0,00278 *g* $KBrO_3$ und 0,00252 *g* $NaBrO_3$.

Erforderliche Maßlösungen:

0,1 n-As_2O_3-Lösung. Sie wird erhalten durch Auflösen von 4,95 *g* As_2O_3 in wenig Natronlauge und Auffüllen der Lösung auf 1000 *ccm*.

0,1 n-$KBrO_3$ Lösung. 2,7837 *g* des bei 100° getrockneten, analytisch reinen Salzes werden in 1000 *ccm* Wasser gelöst.

Zur Titerstellung titriert man 25 *ccm* As_2O_3-Lösung mit $KBrO_3$-Lösung in obiger Weise.

Über die Verwendung von Kaliumbisulfit zu maßanalytischen Bestimmungen.

Von

Alfred Schwicker.

Aus dem königlich ungarischen chemischen Landesinstitut in Budapest.

[Eingegangen am 5. Dezember 1936.]

Kaliumbisulfit besitzt gegenüber anderen im Handel befindlichen Sulfiten den Vorzug der genügenden Reinheit des Handelspräparats und, bei leichter Löslichkeit, den relativer Haltbarkeit der wäßrigen Lösungen. Das lebhafte Reduktionsvermögen des Bisulfits und die bei gewissen Konzentrationen genügende Stabilität seiner Verbindung mit Formaldehyd erlauben bei der acidimetrischen Zugänglichkeit des bei der Oxydation entstehenden sauren Sulfats (wodurch die Möglichkeit einer befriedigenden Titration mit geeigneten Indikatoren gegeben ist) die Anwendung des Kaliumbisulfits zu einigen, hier zu beschreibenden Bestimmungsverfahren.

Das Kaliumbisulfit ($KHSO_3$), im Handel in derben Krystallstücken erhältlich, wird zum Gebrauch in der Weise vorbereitet, daß man von den Krystallstücken die zumeist vorhandene Verwitterungsschicht mit einer genügend harten kleinen Bürste abbürstet, und die zurückbleibenden Krystalle zerkleinert. Von den zerkleinerten Stückchen wählt man die glasig-klaren zur Verwendung aus. Diese sind reines, bisulfatfreies Kaliumbisulfit. Eine Lösung von 1 *g* dieses Salzes in 20 *ccm* 3%iger neutraler Formaldehydlösung muß, mit Phenolphthalein versetzt, auf Zusatz von einem Tröpfchen Normallauge lebhaft gerötet werden.

I. Bestimmung von Chlorat, Bromat, Jodat und Perjodat.

1. Acidimetrische Bestimmung von Kaliumchlorat. Kaliumbisulfit reduziert das Kaliumchlorat sehr energisch zu Chlorid, wobei eine entsprechende Menge Bisulfat entsteht:

$$ClO_3' + 3\ HSO_3' = Cl' + 3\ HSO_4'.$$

1 *g* Kaliumchlorat verbraucht zur Reduktion 2,93 *g* Kaliumbisulfit. Nach erfolgter Reduktion wird das in mäßigem Überschuß zugesetzte Bisulfit mit Formaldehydlösung zu Aldehydbisulfit gebunden und so für Lauge unempfindlich gemacht. Das entstandene Bisulfat wird mit Lauge von entsprechender Stärke, mit Phenolphthalein als Indikator, titriert. 1 *ccm* n-Lauge entspricht 41 *mg* Kaliumchlorat.

Analysenbeispiele: Verwendet wurde eine 2%ige Kaliumchloratlösung (20 *g* im Liter).

a) In 50 *ccm* der Stammlösung (= 1 *g* $KClO_3$) wurden in einer Glasstöpselflasche 3,1 *g* glasig-reiner Krystallstücke $KHSO_3$ gelöst. Die Reduktion erfolgte schon während des Lösens unter Wärmeentwicklung. Nach dem Erkalten der verschlossenen Flasche wurde das Reaktionsgemisch mit 10 *ccm* 3%iger neutraler Formaldehydlösung versetzt und durchgeschüttelt. Nach einigen Minuten wurde das Bisulfat mit n-Lauge bei Gegenwart von Phenolphthalein titriert. Es wurden in 4 Fällen je 24,4 *ccm* Lauge verbraucht (berechnet 24,39 *ccm*).

b) Unter Verwendung des unter a) beschriebenen Verfahrens wurden mit anderen Mengenverhältnissen folgende Ergebnisse erzielt:

Untersuchte Lösung	$KHSO_3$ *g*	4%ige CH_2O-Lösung *ccm*	Verbrauch: n-Natronlauge *ccm*	Sollwert: n-Natronlauge *ccm*
51,25 *ccm* = 1,025 *g* $KClO_3$	3,5	10	25,02	25,0
41,0 „ = 0,82 „ „	2,5	10	19,96	20,0
20,5 „ = 0,41 „ „	1,5	10	10,00	10,0
30,0 „ = 0,60 „ „	2,0	10	14,65	14,62
20,0 „ = 0,40 „ „	2,0	10	9,75	9,76

c) 20 *ccm* Stammlösung (= 0,4 *g* $KClO_3$) wurden im 100 *ccm*-Meßkölbchen mit 1,5 *g* $KHSO_3$ reduziert, nach 15 min mit 20 *ccm* 4%iger neutraler Formaldehydlösung versetzt und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Viermal je 20 *ccm* wurden entnommen und mit 0,1 n-Lauge titriert. Verbraucht wurden je 19,55 *ccm* (berechnet 19,52 *ccm*).

Durch überschüssiges Kaliumchlorat wird das Kaliumbisulfit quantitativ und glatt oxydiert. Das wird durch folgende Versuche gezeigt: 3 *g* glashelle $KHSO_3$-Krystalle, in 100 *ccm* der Chlorat-Stammlösung gelöst, verbrauchten nach dem Erkalten, als Bisulfat titriert, 25,0 *ccm*

Normallauge (berechnet 25,0 *ccm*): 2 *g* verbrauchten 16,65 *ccm* und 1 *g* 8,35 *ccm*.

2. Bestimmung des Chlorats durch Titration des bei der Reduktion entstehenden Chlorids. Anstatt das überschüssige Bisulfit mit Formaldehyd zu binden, kann man die freie schweflige Säure wegkochen und nach Neutralisation das gebildete Chlorid nach Mohr titrieren. Der Vorteil besteht darin, daß man etwas verwittertes Kaliumbisulfit oder eine schon etwas oxydierte Bisulfitlösung ohne Bedenken verwenden kann.

Analysenbeispiele: a) In 50 *ccm* $KClO_3$-Stammlösung wurden 3 *g* $KHSO_3$-Krystalle gelöst. Nach erfolgter Reduktion wurde zum Sieden erhitzt, bis die überschüssige schweflige Säure vertrieben war. Die abgekühlte saure Flüssigkeit wurde mit einem Tropfen Methylorange-Lösung versetzt und mit n-Lauge neutralisiert, schließlich in ein 100 *ccm*-Meßkölbchen übergeführt und bis zur Marke aufgefüllt. Hiervon wurden entsprechende Anteile zur Chlorbestimmung nach Mohr entnommen:

20 *ccm*	verbrauchten	16,35 *ccm*	0,1 n-$AgNO_3$-Lösung	(Sollwert	16,33 *ccm*)
12,25 „	„	10,00 „	„	(„	10,00 „)
24,5 „	„	20,00 „	„	(„	20,00 „)

b) 10 *ccm* 1%ige $KClO_3$-Lösung (= 0,1 *g* $KClO_3$) + 10 *ccm* 4%ige $KHSO_3$-Lösung, wurden nach 10 min Reduktionsdauer zum Verjagen des SO_2-Überschusses gekocht, nach dem Erkalten neutralisiert und entsprechend verdünnt: sie verbrauchten 8,2 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung. 20 *ccm* derselben $KClO_3$-Lösung, mit 20 *ccm* der $KHSO_3$-Lösung versetzt und ebenso behandelt, verbrauchten in zwei Fällen 16,35 und 16,38 *ccm* 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung. 1 *ccm* 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung entspricht 1,2257 *mg* $KClO_3$.

Die Kombination der acidimetrischen mit der argentometrischen Methode ermöglicht die Bestimmung von Chlorat und Chlorid nebeneinander.

3. Acidimetrische Bestimmung von Bromat, Jodat und Perjodat. Diese Bestimmungen lassen sich genau so ausführen, wie die beschriebene Chloratbestimmung.

Analysenbeispiele: a) 1 *g* $KBrO_3$ wurde in 50 *ccm* Wasser gelöst, hierauf wurden 2,2 *g* $KHSO_3$-Krystalle zugefügt. Nach erfolgter Reduktion wurde der Bisulfitüberschuß mit 10 *ccm* 3%iger Formaldehydlösung gebunden und mit n-Lauge titriert. Verbrauch 17,9 *ccm* (berechnet 17,95 *ccm*).

50 *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung, mit 1 *g* $KHSO_3$ reduziert und mit 2 *ccm* neutraler Formaldehydlösung versetzt, verbrauchten 25,0 *ccm* 0,1 n-Lauge.

b) Eine Lösung von 1 *g* Kaliumjodat in 50 *ccm* Wasser, mit 1,7 *g*

$KHSO_3$ reduziert und nach Formaldehydzusatz titriert, verbrauchte 14,2 *ccm* n-Lauge (berechnet 14,23 *ccm*).

Eine Lösung von 1 *g* Kaliumbijodat in 50 *ccm* Wasser, ebenso behandelt, verbrauchte 18,0 *ccm* n-Lauge (berechnet 17,96 *ccm*, wobei der Bijodatwasserstoff auch in Rechnung zu setzen ist).

c) Eine Lösung von 1 *g* Kaliumperjodat, mit 1 *g* $KHSO_3$ reduziert, verbrauchte 17,26 *ccm* n-Lauge (berechnet 17,22 *ccm*).

II. Acidimetrische Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd.

Die Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumbisulfit:

$$H_2O_2 + HSO_3' = H_2O + HSO_4',$$

die momentan verläuft, gestattet die Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds genau so wie die beschriebene von Chlorat usw. Die Reduktion hat in einer verschlossenen Glasstöpselflasche zu erfolgen.

1 *ccm* n-Lauge entspricht 34 *mg* H_2O_2.

Analysenbeispiele: a) Titration von Perhydrol Merck: 10 *ccm* (= 11,113 *g* Perhydrol) wurden in einem 250 *ccm* Meßkolben bis zur Marke verdünnt. 50 *ccm* der verdünnten Lösung, mit 2 *g* $KHSO_3$-Krystallen versetzt und nach Zusatz von 10 *ccm* 3%iger Formaldehydlösung titriert, verbrauchten 19,6 *ccm*, in einer zweiten Probe ebenfalls 19,6 *ccm* n-Lauge. Das entspricht 30,0 *g* H_2O_2 in 100 *g* Perhydrol.

b) 2,242 *g* Perhydrol, im Wägegläschen abgewogen, mit 25 *ccm* Wasser verdünnt und mit $KHSO_3$ reduziert, verbrauchten nach der Stabilisierung mit Formaldehyd 19,8 *ccm* n-Lauge, entsprechend 30 *g* H_2O_2 in 100 *g* Perhydrol.

c) Verdünnte Peroxydlösung: 10 *ccm*, mit 40 *ccm* Wasser verdünnt, mit 1 *g* $KHSO_3$ reduziert, dann mit 5 *ccm* 3%iger Formaldehydlösung versetzt, verbrauchten 8,05 *ccm* n-Lauge. Oder andere Ausführungsform: 10 *ccm* Peroxydlösung wurden mit 50 *ccm* Wasser verdünnt, mit 1,1 *g* $KHSO_3$ reduziert, mit 5 *ccm* Formaldehydlösung versetzt und dann im Meßkolben auf 100 *ccm* verdünnt; 20 *ccm* hiervon verbrauchten in 4 Fällen je 16,1 *ccm* 0,1 n-Lauge. Beide Titrationen ergaben übereinstimmend 2,737 *g* H_2O_2 in 100 *ccm*. 10 *ccm* derselben Lösung, 10fach verdünnt, verbrauchten bei der üblichen Permanganattitration auf 10 *ccm* 16,1 und 16,08 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung; da 1 *ccm* Permanganatlösung 1,7 *mg* H_2O_2 entspricht, ist die Übereinstimmung vollkommen.

III. Gehaltsbestimmung von Formalin mit Kaliumbisulfit.

Die Gleichgewichtsreaktion des Formaldehyds mit Bisulfit:

$$CH_2O + HSO_3' = CH_2O \,.\, HSO_3'$$

läßt bei entsprechenden Konzentrationsbedingungen die quantitative Bestimmung des Formaldehyds zu. Ein indirektes Bisulfitverfahren beschreibt Cl. Kleber[1]), indem er zu der Formaldehydlösung einen Über-

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **44**, 442 (1905).

schuß von Natriumbisulfitlösung fügt, die vorher mit Natronlauge eingestellt worden ist, und den Überschuß mit derselben Lauge zurücktitriert. Die direkte Bestimmung mit Natriumsulfit[1]) nach der Reaktion

$$CH_2O + SO_3'' + H_2O = CH_2O \,.\, HSO_3' + OH'$$

und Titration der entstandenen Lauge mit eingestellter Säure ist jedoch viel einfacher als das indirekte Bisulfitverfahren und daher diesem praktisch überlegen. Aber auch das indirekte Bisulfitverfahren läßt sich zu einer direkten Bestimmung des Formaldehyds umgestalten, die dem Sulfitverfahren praktisch gleichwertig ist. Drei verschiedene Verfahren wurden erprobt:

Verfahren I: Titration der Formaldehydlösung mit einer Kaliumbisulfitlösung von bekanntem Gehalt;

Verfahren II: Bisulfittitration mit der unbekannten Formaldehydlösung, wozu das Bisulfit durch Zusatz von gemessener Salzsäure aus einer Natriumsulfitlösung freigemacht wird;

Verfahren III: Titerstellung der Bisulfitlösung mit 0,1 m- (3%iger) Formaldehydlösung und Titration derselben Bisulfitlösung mit der zu bestimmenden Formaldehydlösung.

Die Ausführung dieser Verfahren gestaltet sich wie folgt:

Verfahren I.

Man titriert 10 *ccm* n-Lauge mit m-Kaliumbisulfitlösung (120 *g* glasklare $KHSO_3$-Krystallstücke im Liter), Indikator 3 Tropfen 0,1%ige Thymolphthaleinlösung. Zu dieser nunmehr neutralen Sulfitlösung fügt man 10 *ccm* der zu bestimmenden Formaldehydlösung und titriert die alkalische Lösung weiter mit derselben Bisulfitlösung bis zum vollständigen Verschwinden der blauen Farbe des Indikators. Man kann dann abermals eine zweite Probe Formaldehyd zusetzen und, die Titration bis zur abermaligen Entfärbung fortsetzend, eine Kontrollbestimmung in derselben Lösung durchführen. Die Formaldehydlösung muß, wenn nötig, vorher mit Thymolphthalein als Indikator neutralisiert werden. Man tut gut, die Titrationen mit zwei Büretten auszuführen, von denen die eine die Formaldehydlösung, die andere die Bisulfitlösung enthält.

1 *ccm* m-$KHSO_3$-Lösung entspricht 30 *mg* CH_2O.

Beispiele: a) 100 *g* käufliches Formalin wurden in 1 *l* Wasser gelöst. 10 *ccm* n-Lauge, mit 3 Tropfen 0,1%iger Thymolphthaleinlösung versetzt, verbrauchten 9,8 *ccm* Bisulfitlösung. Zu der neutralen $KNaSO_3$-Lösung wurden 10 *ccm* der obigen Formalinlösung zugesetzt; es wurden verbraucht für die erste Probe 11,75 *ccm*, für die zweite Probe ebenfalls 11,75 *ccm*. Hieraus ergibt sich der Formaldehydgehalt der Lösung:

$$10 \,.\, 11{,}75 \,.\, 0{,}03/0{,}98 = 3{,}6\ g\ CH_2O \text{ in } 100\ ccm.$$

[1]) K. Täufel und C. Wagner, diese Ztschrft. 68, 25 (1926).

83,35 *ccm* derselben Formaldehydlösung, auf 100 *ccm*, also auf einen Gehalt von 3,0% verdünnt, verbrauchten: auf 10 *ccm* n-Lauge 9,8 *ccm*, auf 10 *ccm* Formaldehyd zweimal je 9,8 *ccm* Bisulfitlösung, woraus sich der richtige Gehalt von 3,0% berechnet.

Beide Lösungen, nach der Natriumsulfitmethode von Täufel und Wagner bestimmt, verbrauchten für 10 *ccm*, auf Thymolphthalein titriert, 12,0, bezw. 10,0 *ccm* n-Salzsäure, entsprechend 3,6, bezw. 3,0% CH_2O.

b) 150 *g* Formalin wurden mit Wasser zu 1 *l* verdünnt. 10 *ccm* n-Lauge = 9,73 *ccm* Bisulfitlösung, nachher 10 *ccm* Formaldehydlösung = 17,51 und zum zweitenmal 17,50 *ccm* Bisulfitlösung. Hieraus Verbrauch = 18,0 *ccm* m-$KHSO_3$-Lösung. Eine Kontrollbestimmung nach dem Sulfitverfahren ergab in bester Übereinstimmung einen Verbrauch von 18,03 *ccm* n-Salzsäure. Gehalt der Formaldehydlösung: 5,4%.

Diese 5,4%ige Lösung wurde 10fach, also auf 0,54% verdünnt. 10 *ccm* 0,1 n-Lauge verbrauchten 9,30 *ccm* Bisulfitlösung (12 *g* $KHSO_3$ im Liter), weiter 10 *ccm* der verdünnten Formaldehydlösung 16,72, bezw. 16,75 *ccm*, also 18,0 *ccm* 0,1 m-$KHSO_3$-Lösung. Hieraus errechnet sich der Gehalt 18 . 0,03 = 0,54% CH_2O.

Von der 0,54%igen Lösung wurden 55,56 *ccm* auf 100 verdünnt. Diese verbrauchten für 10 *ccm* genau 9,30 *ccm* derselben $KHSO_3$-Lösung, entsprechend 0,30% CH_2O.

Die Kontrollbestimmung der beiden verdünnten Formaldehydlösungen, jodometrisch nach G. Romijn[1]), ergab einen Verbrauch von 36,0, bezw. 20,0 *ccm* 0,1 n-Jodlösung für 10 *ccm*. Da 1 *ccm* 0,1 n-Jodlösung 1,5 *mg* CH_2O entspricht, so ergibt die Kontrolle 0,54, bezw. 0,30%.

Verfahren II.

Man stellt sich eine etwa m-Sulfitlösung her, entweder durch Auflösen der entsprechenden Menge Natriumsulfit, oder durch Neutralisieren auf Thymolphthalein von $KHSO_3$-Lösung mit Lauge. Zu einem Anteil dieser Lösung fügt man ein abgemessenes Volumen n-Salzsäure (weniger als äquivalent!) und titriert das so freigemachte Bisulfit mit der zu bestimmenden Formaldehydlösung. Sobald das Bisulfit von dem zufließenden Formaldehyd gebunden worden ist, erscheint durch die entstandene Lauge die blaue Färbung des Indikators und der Endpunkt der Titration ist erreicht. Gegen das Ende hat man langsam, tropfenweise zu titrieren, da sich die Bildung des Bisulfitaldehyds etwas träge vollzieht. Ein etwaiges Übertitrieren läßt sich übrigens leicht durch Rücktitration mit n-Salzsäure korrigieren.

Titrationsbeispiele:

m-Na_2SO_3-Lösung	*ccm*	20	30	30
n-Salzsäure	„	10,00	20,00	20,00
Formaldehydlösung	„	10,00 (3%ig),	20,00 (3%ig),	16,68 (3,6%ig)

[1]) Diese Ztschrft. **36**, 18 (1897).

Verfahren III.

Der Formaldehydgehalt der zu bestimmenden Lösung wird an einer Sulfit-Bisulfitlösung gemessen, deren Stärke mit einer genau 3%igen Formaldehydlösung festgestellt worden ist. Zur Ausführung werden 13,2 *g* $KHSO_3$-Krystalle in 100 *ccm* Wasser gelöst und mit 10 *ccm* n-Lauge vermischt. Es entsteht ein Sulfit-Bisulfitgemisch. Man entnimmt 10 *ccm*, versetzt mit 3 Tropfen 0,1%iger Thymolphthaleinlösung und titriert mit der 3%igen (molaren) Formaldehydlösung bis zur Blaufärbung (Verbrauch **a** *ccm*). Weitere 10 *ccm* werden mit der zu bestimmenden Formaldehydlösung in derselben Weise titriert (Verbrauch **b** *ccm*). Der Gehalt der letzteren Lösung berechnet sich nach der Formel $x = 3\,a/b$.

Beispiele: a) Für je 10 *ccm* Bisulfit-Sulfitgemisch wurden benötigt 9,30 und 9,30 *ccm* 3%ige, bezw. 7,75 und 7,75 *ccm* 3,6%ige Formaldehydlösung ($3 \cdot 9{,}3/7{,}75 = 3{,}6$). Alle Lösungen, 10fach verdünnt, ergaben dasselbe Resultat.

b) 2,5 *g* $KHSO_3$ wurden in 80 *ccm* 0,1 n-Natronlauge gelöst und auf 100 *ccm* aufgefüllt. 10 *ccm*, mit 0,3%iger Formaldehydlösung titriert, verbrauchten zweimal je 13,95 *ccm*; von 0,36%iger Lösung 11,60, bezw. 11,65 *ccm* ($13{,}95/11{,}62 = 3{,}6/3{,}0 = 1{,}2$).

c) Die Bisulfit-Sulfitlösung läßt sich mit Alkohol stabilisieren. Es wurden z. B. 6 *g* $KHSO_3$ in Wasser gelöst; nun wurden 25 *ccm* n-Lauge und dann 15 *ccm* Alkohol (96%ig) zugefügt, ehe mit Wasser auf 250 *ccm* aufgefüllt wurde. 10 *ccm* dieser Lösung verbrauchten sofort 10,8 *ccm* 0,3%ige Formaldehydlösung und nach 3 Tagen 10,75 *ccm*. Der Alkohol stört die Formaldehydbestimmung nicht, wie folgende Versuche zeigen: 10 *ccm* der 3 Tage alten Lösung verbrauchten 21,5 *ccm* einer 0,15%igen Formaldehydlösung ($10{,}75 \cdot 0{,}3/21{,}5 = 0{,}15$).

Man kann die beschriebene Formaldehydtitration verwenden zur

Bestimmung von Sulfit und Bisulfit nebeneinander.

In der abgemessenen Probe der Sulfit-Bisulfitlösung titriert man vorerst, mit Thymolphthalein als Indikator, mit m- oder 0,1 m- (3, bezw. 0,3%iger) Formaldehydlösung das Bisulfit bis zur auftretenden Blaufärbung. Hierauf fügt man noch einen Überschuß an Formaldehydlösung hinzu und titriert die aus dem Sulfit freigemachte Lauge mit n- oder 0,1 n-Salzsäure.

Beispiele: a) Zu 20 *ccm* einer etwa m-, gegen Thymolphthalein neutralisierten Natriumsulfitlösung wurde neutrale Formaldehydlösung im Überschuß gefügt und die entstandene Lauge mit n-Salzsäure titriert. Verbrauch 19,6 *ccm*. Weitere 20 *ccm* der Sulfitlösung wurden mit 10 *ccm* n-Salzsäure versetzt; so wurde ein Sulfit-Bisulfitgemisch von bekanntem Gehalt hergestellt. Bei der Titration mit 3%iger Formaldehydlösung bis zur Blaufärbung wurden der Erwartung gemäß 10,0 *ccm* verbraucht.

Hierauf wurde Formaldehyd im Überschuß zugesetzt; die freigewordene Lauge verbrauchte an n-Salzsäure 9,64 *ccm*. Summe 10,0 + 9,64 = 19,64 *ccm* statt 19,60.

b) 10 *ccm* 0,1 n-Lauge + 3 Tropfen Thymolphthalein wurden mit Kaliumbisulfitlösung neutralisiert (10,75 *ccm*). Zu dieser neutralen Sulfitlösung wurden weitere 10,75 *ccm* Bisulfitlösung zugefügt, also Sulfit:Bisulfit standen demnach im Verhältnis 1:1. Bei der Titration mit 0,3%iger Formaldehydlösung wurden 10,0 *ccm* verbraucht; nach Zugabe von Formaldehyd im Überschuß wurde die freigemachte Lauge titriert. Der Verbrauch betrug 10,0 *ccm* 0,1 n-Salzsäure.

Neue Schnellmethode zur Bestimmung von Blei.

Von

L. M. Jolson und E. M. Tall[1]).

Wissenschaftliches Untersuchungsinstitut zur Erforschung der farbigen Metalle, Moskau.

[Eingegangen am 7. August 1936.]

Die Bestimmung von Blei nach seiner Trennung von allen störenden Elementen kann sowohl durch Elektrolyse, als auch gravimetrisch — als Sulfat oder Molybdat — wie auch maßanalytisch — nach der Chromat-, Permanganat- oder Molybdat-Methode — ausgeführt werden. Von allen genannten Methoden gehört die von H. Alexander[2]) ausgearbeitete und von A. H. Low[3]) verbesserte Methode zu den am schnellsten (innerhalb von 2—3 min) ausführbaren. Sie gibt auch für technische Zwecke genügend genaue Resultate.

Bei dieser Methode ist jedoch auch eine Trennung des Bleis von den begleitenden Elementen erforderlich, und zwar besonders von Eisen, Calcium und Barium. Gewöhnlich fällt man das Blei als Sulfat oder Sulfid[4]), wobei die Fällung als Sulfid hauptsächlich in Gegenwart von Calcium und Barium empfohlen wird, da deren Sulfate teilweise in Ammoniumacetat löslich sind, weil Bariumsulfat die vollständige Auflösung des Bleisulfats verhindert und Calciumsulfat bei der Titration mit Ammoniummolybdat durch die Bildung von $PbMoO_4 . CaMoO_4$[5]) Fehler verursacht.

---

[1]) Aus dem Russischen übersetzt von W. Dehio. — [2]) Berg- u. Hüttenm. Ztg. **52**, 201 (1893); vergl. diese Ztschrft. **42**, 630 (1903). — [3]) Technical Methods of Ore Analysis S. 113 (1905). — [4]) R. Keffer, Methods in non-ferrous metallurgical Analysis, S. 150 (1928). Berl-Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., II, S. 1509 (1932). B. T. Kitto, Tested Methods of Mineral Analysis, S. 59 (1924). — [5]) C. O. Bannister und W. Mc Namara, Analyst **37**, 242 (1912); vergl. diese Ztschrft. **59**, 83 (1920).

Da die Fällung des Bleis als Sulfat oder Sulfid immerhin 4—5 Stdn. in Anspruch nimmt, so werden dadurch die Vorteile seiner schnellen Bestimmung nach der Methode von Alexander-Low aufgehoben. Die Notwendigkeit einer schnellen Kontrolle bei der Flotation von Bleierzen zwang uns, eine Schnellmethode zu suchen und auch die weniger gebräuchlichen Methoden der Bleiabscheidung nachzuprüfen. Dabei wurde unsere Aufmerksamkeit auf die Methode nach Schulz und Low[1]) und auf die nach C. Roessler[2]) gelenkt.

Die Methode nach Schulz und Low beruht auf der Fällung als Bleisulfat, seiner Reinigung durch Kochen in einer schwach schwefelsauren Seignettesalz-Lösung und nachfolgende Auflösung in heißer Ammoniumchloridlösung. Aus der filtrierten Lösung wird das Blei mittels metallischen Aluminiums abgeschieden, abfiltriert, gewaschen und nach dem Trocknen gewogen. Bei der Methode nach Roessler entzieht man das Blei einer reinen Bleichloridlösung durch granuliertes Zink, filtriert, wäscht es aus, löst es in einer gewogenen Menge Woodschen Metalls unter heißem Wasser, kühlt die Legierung ab und wägt wieder.

Beide Methoden kommen aber für die Praxis nicht in Frage, da sie ebenfalls vorher eine langwierige Trennung des Bleis von den Begleitmetallen erfordern, sowie die ungenaue und unbequeme Wägung an Stelle der einfachen und schnellen maßanalytischen Bestimmung anwenden.

Nachdem wir uns davon überzeugt hatten, daß die Abscheidung des Bleis mit Aluminium und Zink schnell und quantitativ erfolgt, stellten wir uns die Aufgabe, es direkt aus der die Begleitstoffe enthaltenden Lösung abzuscheiden und dann die Vorteile der Methode von Alexander-Low zur Bestimmung des reinen metallischen Bleis zu benutzen.

Die ersten Versuche führten wir mit Lösungen von reinem, aus Bleicarbonat gewonnenem Bleichlorid aus, um die besten Bedingungen für eine Gewährleistung der größten Schnelligkeit und Genauigkeit kennen zu lernen. Wir konnten dabei feststellen, daß von den drei dafür in Frage kommenden Metallen — Zn, Mg und Al — das Aluminium in Form von Aluminiumfolie sich in mancher Hinsicht am besten dazu eignet, und wir haben es daher bei allen weiteren Versuchen angewendet.

Einfluß des Volumens der Lösung. Wir sahen sehr bald, daß einer der wichtigsten Faktoren, von denen die quantitative Bleiabscheidung abhängt, das Volumen der Bleichloridlösung war. Zur Bestimmung des optimalen Volumens führten wir eine Reihe von Versuchen aus, bei denen eine sich gleich bleibende Menge Bleichlorid, die 0,0515 *g* Pb entsprach, in heißen Lösungen verschiedener Volumina, denen je 2 *ccm* konz. Salzsäure zugesetzt waren, reduziert wurde. Die Reduktion erfolgte

[1]) Berg- u. Hüttenm.Ztg. **51**, 473 (1892). — [2]) Diese Ztschrft. **24**, 1 (1885).

unter Verwendung von 0,1 *g* Aluminiumfolie in einem Erlenmeyerkolben von 250 *ccm* Inhalt durch 5 min langes Umschwenken. Das reduzierte Blei wurde abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen, und dann in 8 *ccm* verdünnter Salpetersäure (1:5) gelöst. Der sauren Lösung setzten wir verdünntes Ammoniak bis zum Auftreten einer schwachen Trübung zu, entfernten die letztere durch Zusatz einiger Tropfen konz. Essigsäure, fügten 2 *ccm* Essigsäure im Überschuß zu, füllten mit Wasser auf 100 *ccm* auf, erhitzten bis fast zum Kochen und titrierten unter starkem Umschwenken mit einer Ammoniummolybdatlösung, die im Liter 2,125 *g* Ammoniummolybdat enthielt und deren Titer gegen metallisches Blei 0,002405 betrug. Als Indikator verwendeten wir eine Tanninlösung; titriert wurde bis zum Auftreten einer gelben Färbung bei der Tüpfelung. Die erhaltenen Resultate gibt die Tabelle I:

Tabelle I.

Angewendet Pb *g*	Volumen der Lösung *ccm*	Verbraucht zur Titration *ccm*	Gefunden Pb *g*	Gefunden Pb %
0,0515	50	18,3	0,0440	85,4
„	50	18,6	0,0447	86,8
„	50	18,0	0,0432	83,8
„	50	18,8	0,0452	87,8
„	25	21,0	0,0505	98,1
„	25	21,2	0,0510	99,0
„	25	21,4	0,0515	100,0
„	25	20,6	0,0496	96,3
„	15	21,3	0,0513	99,5
„	15	21,2	0,0510	99,0
„	15	21,3	0,0513	99,5
„	15	21,3	0,0513	99,5
„	10	21,4	0,0515	100,0
„	10	21,4	0,0515	100,0

Die erhaltenen Werte zeigen deutlich, daß sowohl die Menge der Bleiabscheidung mit der Verringerung des Volumens zunimmt, als auch die Gleichmäßigkeit der Werte dabei ansteigt, was wohl auf die innigere Berührung des Bleis mit dem Aluminium zurückzuführen ist. Bei 10 *ccm* Lösung erhält man quantitative und gleichbleibende Werte; da aber ein so geringes Volumen technisch die Ausführung der Bestimmung erschwert, haben wir bei allen weiteren Versuchen ein Volumen von 15 *ccm* angewendet.

Dauer der Ausfällung. Unter den oben genannten Bedingungen haben wir Versuche ausgeführt, um die maximale Schnelligkeit der

Abscheidung festzustellen. Es wurden dazu jedesmal 15 *ccm* Lösung benutzt und die Versuche auf die Zeit von 1—10 min ausgedehnt. Die Resultate zeigt die Tabelle II.

Tabelle II.

Angewendet Pb *g*	Dauer der Ausfällung min	Verbraucht zur Titration *ccm*	Gefunden Pb *g*	Gefunden Pb %
0,0515	1	19,1	0,0459	89,2
„	1	17,7	0,0426	82,7
„	3	21,4	0,0515	100,0
„	3	21,2	0,0510	99,0
„	5	21,3	0,0513	99,5
„	5	21,2	0,0510	99,0
„	10	21,4	0,0515	100,0
„	10	21,3	0,0513	99,5

Danach genügen 3 min zur quantitativen Ausfällung des Bleis.

Einfluß der Menge Aluminium. Die Versuche wurden unter den oben genannten Bedingungen mit 15 *ccm* Lösung und einer Einwirkungsdauer von 3 min mit wechselnden Mengen Aluminiumfolie ausgeführt. Die Tabelle III gibt die erhaltenen Werte an:

Tabelle III.

Angewendet Pb *g*	Zugesetzt Aluminium *g*	Verbraucht zur Titration *ccm*	Gefunden Pb *g*	Gefunden Pb %
0,0515	0,05	21,2	0,0510	99,0
„	0,05	21,15	0,0509	98,8
„	0,10	21,3	0,0513	99,5
„	0,10	21,3	0,0513	99,5
„	0,20	21,3	0,0513	99,5
„	0,20	21,3	0,0513	99,5

Mithin genügt 0,1 *g* Aluminiumfolie zur quantitativen Abscheidung des Bleis.

Einfluß der Säurekonzentration. Die Versuche wurden wieder mit 15 *ccm* Lösung unter Zugabe von 0,1 *g* Aluminiumfolie bei 3 min Einwirkungsdauer mit wechselnden Salzsäuremengen von 1—4 *ccm* ausgeführt. Die Werte sind in der Tabelle IV (S. 100) wiedergegeben.

Man sieht, daß die quantitative Abscheidung des Bleis stark von der Salzsäurekonzentration abhängt. Sie soll nicht mehr als 2 *ccm* konz. Salzsäure in 15 *ccm* Gesamtvolumen betragen.

Tabelle IV.

Angewendet Pb	Zugegeben Salzsäure	Verbraucht zur Titration	Gefunden Blei	
g	*ccm*	*ccm*	*g*	%
0,0515	1,0	21,0	0,0505	98,1
„	1,0	20,9	0,0503	97,6
„	2,0	21,3	0,0513	99,5
„	2,0	21,2	0,0510	99,0
„	3,0	19,8	0,0476	92,4
„	3,0	20,4	0,0491	95,3
„	4,0	18,6	0,0447	86,8
„	4,0	19,6	0,0471	91,5

Beträgt die Säurekonzentration weniger, so erhält man keine quantitative Abscheidung des Bleis, während eine höhere Konzentration einen zu stürmischen Verlauf der Reaktion hervorruft, wodurch das Aluminium zu schnell in Lösung geht und ebenso keine quantitative Abscheidung erreicht wird. Um diesen Verlauf zu kontrollieren, wurde eine neue Serie von Versuchen ausgeführt, bei denen die oben genannten Bedingungen eingehalten, jedoch größere Mengen Aluminium zugesetzt wurden. Die dabei erhaltenen Resultate sind in der Tabelle V angegeben.

Tabelle V.

Angewendet Pb	Zugegeben Salzsäure	Zugegeben Al	Verbraucht zur Titration	Gefunden Pb	
g	*ccm*	*g*	*ccm*	*g*	%
0,0515	2,0	0,1	21,2	0,0511	99,0
„	„	„	21,3	0,0513	99,5
„	3,0	0,2	20,9	0,0503	97,6
„	„	„	21,1	0,0508	98,6
„	4,0	0,4	21,2	0,0510	99,0
„	„	„	21,1	0,0508	98,6

Diese Versuche bestätigen diese Auffassung und zeigen, wie wichtig die genaue Einhaltung der zweckmäßigen Säurekonzentration zur Erlangung gleichmäßiger und richtiger Resultate ist; denn auch bei einem erhöhten Zusatz von Aluminium erhält man keine gleichmäßigen und sogar etwas erniedrigte Werte.

Einfluß der Temperatur. Die Versuche wurden unter den obengenannten Bedingungen bei Temperaturen von 20—100° ausgeführt. Die dabei erzielten Resultate sind in Tab. VI (S. 101) zusammengestellt.

Tabelle VI.

Angewendet Pb	Temperatur	Verbraucht zur Titration	Gefunden Pb	
g	°C	*ccm*	*g*	%
0,0515	20	20,7	0,0498	96,7
„	„	20,9	0,0503	97,6
„	50	21,2	0,0510	99,0
„	„	21,3	0,0513	99,5
„	75	21,2	0,0510	99,0
„	„	21,2	0,0510	99,0
„	100	21,1	0,0508	98,6
„	„	21,1	0,0508	98,6

Bei einer Zimmertemperatur von 20° wurde demnach keine quantitative Bleiabscheidung erreicht, während bei 100° die Reaktion zu stürmisch verläuft, wodurch ebenfalls die Resultate herabgesetzt werden. Das Temperaturoptimum liegt bei etwa 50°.

Einfluß der Konzentration der Molybdatlösung. Es wurden die genannten Bedingungen eingehalten und die Titrationen mit Lösungen von 2,125—8,5 *g* Ammoniummolybdat im Liter vorgenommen. Die Resultate zeigt Tabelle VII.

Tabelle VII.

Angewendet Pb	Konzentration der Titrationsflüssigkeit	Titer	Verbraucht zur Titration	Gefunden Pb	
g	*g/l*		*ccm*	*g*	%
0,0515	2,125	0,002405	21,2	0,0510	99,0
„	„	„	21,2	0,0510	99,0
„	4,25	0,004989	10,2	0,0509	98,8
„	„	„	10,3	0,0514	99,8
„	8,5	0,009901	5,1	0,0505	98,1
„	„	„	5,1	0,0505	98,1

Hier sind die erhaltenen Werte annähernd gleichwertig, doch ist es ratsam, zu starke Lösungen bei der Titration zu vermeiden, da sich in solchem Falle bei der Tüpfelung zu leicht individuelle Fehler bemerkbar machen, die gewöhnlich 0,1 *ccm* betragen. Bei einer Konzentration von 2,125 *g/l* Ammoniummolybdat macht solch ein Fehler schon 0,00024 *g* Pb aus, und bei 8,5 *g/l* bereits 0,00099 *g* Pb.

Einfluß der Menge und Konzentration der Salpetersäure. Zu diesen Versuchen wurden verschiedene Mengen Salpetersäure wechselnder Konzentration zur Lösung des abgeschiedenen Bleis angewendet.

Die Werte zeigt Tabelle VIII. Der Titer der Ammonmolybdatlösung beträgt hier 0,004989.

Tabelle VIII.

Angewendet Pb	Angewendet Salpetersäure		Verbraucht zur Titration	Gefunden Pb	
g	Konzentration	*ccm*	*ccm*	*g*	%
0,0515	1:2	5	10,0	0,0499	96,9
„	1:2	8	10,3	0,0514	99,8
„	1:3	5	10,1	0,0504	97,9
„	1:3	8	10,3	0,0514	99,8
„	1:5	5	6,3	0,0314	61,0
„	1:5	8	10,3	0,0514	99,8

Zur vollständigen Lösung des abgeschiedenen Bleis sind mithin 8 *ccm* im Verhältnis 1:2 bis 1:5 verdünnte Salpetersäure erforderlich. Bei Anwendung geringerer Säuremengen geht das Blei nicht restlos in Lösung.

Einfluß des Bleigehaltes der Lösung. Es wurden Lösungen, die 0,005—0,3 *g* Blei in 15 *ccm* enthielten, verwendet, wobei Ammoniummolybdatlösungen verschiedenen Gehalts zur Titration benutzt wurden. Die erhaltenen Werte zeigt Tabelle IX.

Tabelle IX.

Angewendet Pb	Verbraucht zur Titration	Titer	Gefunden Pb	
g	*ccm*		*g*	%
0,00515	2,0	0,002405	0,00481	93,4
„	2,1	„	0 00505	98,1
0,01030	4,0	„	0,00962	93,4
„	4,1	„	0,00986	95,7
0,02575	10,5	„	0,02525	98,1
„	10,55	„	0,02537	98,5
0,0515	21,2	„	0 0510	99,0
„	21,2	„	0,0510	99,0
0,1024	10,3	0,009901	0,1020	99,6
„	10,3	„	0,1020	99,6
0,2048	20,7	„	0,2049	100,0
„	20,7	„	0,2049	100,0
0,3072	31,15	„	0,3084	100,4
„	31,15	„	0,3084	100,4

Die Werte zeigen, daß die Genauigkeit mit einer Erhöhung des Bleigehaltes ansteigt und bei einem solchen von 0,2 *g* in 15 *ccm* 100% erreicht.

Dieses hängt aber wohl weniger von der Vollständigkeit der Bleiabscheidung, als von dem individuellen Titrationsfehler bei der Tüpfelung ab. Rechnet man diesen Fehler mit $\pm$ 0,1 *ccm* Ammonmolybdatlösung, so beträgt er bei 0,005 *g* Blei in 15 *ccm* etwa 5% und bei 0,3 *g* in 15 *ccm* etwa 0,4%.

Bei Massenanalysen und bei geringen Bleigehalten kann man die Genauigkeit dadurch erhöhen, daß man den Titer der Ammoniummolybdatlösung unter genau denselben Bedingungen einstellt, d. h. daß man das Blei wie angegeben ausfällt und weiter wie oben behandelt.

Einfluß der Beimengungen. Da es häufig notwendig ist, die Bleibestimmung in Gegenwart von Begleitelementen und Beimengungen auszuführen, die zur Erhöhung der Löslichkeit der Bleiverbindungen oder zur Bindung der Begleitelemente zugesetzt werden, so wurde eine Reihe von Versuchen nach der oben genannten Arbeitsweise in Gegenwart verschiedener Beimengungen angestellt. Hierbei konnte festgestellt werden, daß die Gegenwart von Alkalimetallen oder Metallen der alkalischen Erden und von Mg, Zn, Cd, Al, Fe, SO_4'', Cl', Br', SiO_2, NH_4Cl, CH_3COOH, Tartraten und Citraten praktisch auf die quantitative Abscheidung des Bleis keinen Einfluß ausübt. Cu, Bi, Sb, Sn, As werden durch Aluminiumfolie zusammen mit dem Blei abgeschieden. Nach dem Auflösen des abgeschiedenen Schwammes in Salpetersäure stören aber Sn und As die Titration nicht; Bi und Sb werden aber mittitriert, ihre Anwesenheit verursacht daher mehr oder weniger erhöhte Resultate. Die Anwesenheit von Cu übt, wenn nicht mehr als 0,02 *g* davon in 15 *ccm* der Lösung zugegen sind, keinen Einfluß aus. Sind aber mehr als 0,02 *g* Cu vorhanden, so ist die Titration unmöglich, weil dann die Tanninlösung eine graugelbe Färbung annimmt und der Endpunkt nicht zu erkennen ist. In solchen Fällen muß man entweder das Kupfer abscheiden oder die Bestimmung nach der Chromatmethode ausführen, was die Arbeit fast um die doppelte Zeit verlängert und bedeutend verteuert.

Die Anwesenheit von NO_3' wirkt stark auf die quantitative Bleiabscheidung ein; in Gegenwart auch geringer Mengen freier Salpetersäure findet überhaupt keine Abscheidung statt. Alle Versuche, diesen schädlichen Einfluß zu beseitigen, blieben erfolglos.

In Gegenwart eines großen Überschusses an Fe'' oder Fe''' (z. B. im Verhältnis Fe:Pb = 10:1) beobachtet man zuweilen, daß das Eisen von dem Bleischwamm mitgerissen wird, wodurch die Titration durch das Auftreten einer Violettfärbung der Tanninlösung gestört wird. In einem solchen Fall muß man den abgeschiedenen Bleischwamm mit heißer verdünnter Salzsäure (1:14) bis zum Ausbleiben einer Eisenreaktion mit KCNS und Salpetersäure im Filtrat auswaschen. Man kann auch vor der Titration der Lösung etwas salzsaures Hydrazin (nicht mehr als 0,1 *g*) zugeben, die Lösung erwärmen und dann titrieren.

Bleibestimmung in oxydierten Erzen, Konzentraten und Flotationsgangarten, die nicht mehr als 4% Cu enthalten.

In einem Erlenmeyerkolben von 250 *ccm* Inhalt wägt man 0,5 *g* der Probe ein, übergießt sie mit 5 *ccm* konz. Salzsäure und verdampft fast bis zur Trockne. Den Rückstand löst man unter Erwärmen in 15 *ccm* verdünnter Salzsäure (1:14), setzt 0,1 *g* Aluminiumfolie zu und mischt unter Umschwenken bis zum Verschwinden der gelben Farbe infolge der Reduktion von $Fe^{\cdots}$ zu $Fe^{\cdot\cdot}$ (etwa 3 min). Dann filtriert man durch ein schnell filtrierendes Filter, spült den Kolben mit heißem Wasser nach und wäscht den Rückstand auf dem Filter 3—4mal mit heißer verdünnter Salzsäure (1:14) und darauf einmal mit heißem Wasser. Den Trichter mit dem Rückstand setzt man dann auf den Kolben, in dem die Probe gelöst worden ist, übergießt den Rückstand auf dem Filter mit 5 *ccm* verdünnter Salpetersäure (1:3), wäscht einmal mit heißem Wasser nach, gibt nochmals 3 *ccm* Salpetersäure (1:3) auf das Filter und wäscht zuletzt wieder 3mal mit heißem Wasser aus.

Das Filtrat versetzt man mit verdünntem Ammoniak (1:3) bis zum Auftreten einer Trübung, die man durch Zugabe einiger Tropfen Essigsäure entfernt, setzt noch 2 *ccm* Essigsäure im Überschuß zu, erwärmt bis 80^0 und titriert das Blei mit einer entsprechend starken Ammoniummolybdatlösung (2,125 *g* Ammoniummolybdat im Liter bei Flotationsgangart; 4,25 *g* im Liter bei Erzen und 8,5 *g* im Liter bei Konzentraten).

Als Indikator dient eine Tanninlösung, den Endpunkt stellt man durch Tüpfelung fest. Den Bleigehalt errechnet man nach der Gleichung: $Pb = \frac{(a—b) \cdot T \cdot 100}{0,5}$. In dieser Gleichung bedeutet a die Anzahl der zur Titration verbrauchten *ccm* Ammonmolybdatlösung, b die Anzahl der bei einem Blindversuch ohne Blei unter obigen Bedingungen verbrauchten *ccm* Ammonmolybdatlösung, T den Titer der Ammoniummolybdatlösung, den man unter den gleichen Bedingungen durch einen Versuch mit einem entsprechenden Produkt von bekanntem Bleigehalt ermittelt.

Die Dauer der Bestimmung beträgt bei einer Probe 35 min und bei fünf Proben 85 min.

Analysengang zur Bleibestimmung in sulfidischen Erzen, Konzentraten und Flotationsgangarten.

Hier behandelt man 0,5 *g* Einwage 2mal mit 5 *ccm* Salzsäure, verdampft fast bis zur Trockne, löst den Rückstand in 15 *ccm* verdünnter Salzsäure (1:14), setzt 2—3 *g* Ammoniumchlorid zu, erwärmt und filtriert. Den Rückstand auf dem Filter wäscht man 1—2mal mit wenig 5%iger Ammoniumchloridlösung aus, dampft das Filtrat bis auf 15 *ccm* ein

(man macht am Kolben ein Merkzeichen) und verfährt weiter wie oben gesagt.

In diesem Fall nimmt die Bestimmung in einer Probe 1 Stde. in Anspruch und die Bestimmung in fünf Proben bis zu $2^1/_2$ Stdn.

Prüfung der Methode an verschiedenen Objekten.

Die Methode wurde in der oben beschriebenen Weise an verschiedenen Objekten — oxydierten und sulfidischen, auch solchen mit geringem Kupfergehalt (bis 1%) — nachgeprüft. Die dabei erhaltenen Resultate geben wir in der Tabelle X:

Tabelle X.

Objekt	Gefunden % Pb			Mittlere Differenz in Prozenten, bezogen auf die nach der gewöhnlichen Methode erhaltenen Zahlen
	Bisherige Methode	Neue Methode I	Neue Methode II	
Oxydiertes Erz	20,25	20,4	20,4	+ 0,75
Oxydiertes Konzentrat .	41,50	41,6	41,6	+ 0,25
Oxydierte Gangart . . .	4,41	4,3	4,4	— 1,36
Sulfidisches Erz	3,23	3,3	3,2	+ 0,65
Sulfidisches Konzentrat.	59,70	59,8	59,4	— 0,17
Zinkkonzentrat	4,04	4,0	4,1	+ 0,25

Die erhaltenen Werte beweisen, daß die Genauigkeit der Methode zwischen — 1,36 und + 0,75 relativen Prozenten schwankt. Diese Genauigkeit ist nicht nur für die Zwecke der Betriebskontrolle, sondern auch für genauere Massenbestimmungen ausreichend.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Fresenius. P. Haas. H. Brückner.

Literatur. I. Koppel. Chemiker-Taschenbuch. 58. Auflage. Drei Teile in einem Band. 1454 Seiten. Verlag von Julius Springer, Berlin 1937. Preis geb. RM 16.80.

Der Chemiker-Kalender stellt sich in diesem Jahr, pünktlich wie immer, unter anderem Namen vor. Das Chemiker-Taschenbuch gleicht äußerlich und, von einigen Änderungen abgesehen, auch innerlich dem Chemiker-Kalender. Die drei Bände sind jetzt zu einem Band zusammengefaßt, das Kalendarium des Teils I ist weggefallen. Im Teil II, der für den Analytiker besonders wichtig ist, sind neu bearbeitet die Abschnitte: „Mikrochemische Analyse, Wasseruntersuchung, Vitamine."

Der Abschnitt „Technische Untersuchungen" ist durch den Aufsatz über die Untersuchung von Kunststoffen vermehrt worden, der gerade heute vielen Analytikern willkommen sein wird. Außerdem sind in neuer Bearbeitung wieder aufgenommen die Kapitel: „Agrikulturchemische Untersuchungen, Feinkeramik, Sprengstoffe, Fette, Wachse, Harze, Zucker." Im Teil III trägt die Bearbeitung des Abschnitts „Aufbau der Materie" dem heutigen Stand der Forschung Rechnung. Besonders sei auch auf das neu aufgenommene Kapitel „Gewerblicher Rechtsschutz" hingewiesen. Daß alle Abschnitte sehr sorgfältig durchgesehen und manche davon entsprechend abgeändert worden sind, braucht nicht erst hervorgehoben zu werden. Das Taschenbuch wird in Zukunft nach Bedarf erscheinen, nicht wie der Kalender alljährlich. An die Stelle des Jahrgangs tritt daher die Auflage. Eine Fülle von Tatsachenmaterial liegt übersichtlich geordnet in dem Chemiker-Taschenbuch vor, das zu dem unentbehrlichen Rüstzeug des Chemikers gehört.

L. Hopf, Materie und Strahlung (Korpuskel und Feld). 162 Seiten. Verlag von Julius Springer, Berlin 1936. Preis geb. RM 4.80.

Das Buch, das als dreißigster Band der Sammlung „Verständliche Wissenschaft" vor kurzem erschienen ist, behandelt ein besonders wichtiges, aber auch besonders schwieriges Kapitel der theoretischen Physik. Deshalb hat der Verfasser seiner Darstellung eine Vorbemerkung vorausgeschickt, die man lesen muß, ehe man an das Studium des Buches herangeht. Es sei mir gestattet, aus diesem Vorwort einige Stellen anzuführen: „Es handelt sich um eine kurze Darstellung der Geistesarbeit großer Denker, die ohne Voraussetzung fachlicher Kenntnisse, insbesondere ohne Belastung mit mathematischen Ausführungen dem Leser vermittelt werden soll. Ich habe den Optimismus, daß so etwas möglich ist, und es war natürlich mein aufrichtigstes Bemühen, einen gangbaren Weg zu finden auch für Leser, die sich unter einer mathematischen Formel nichts denken können, und die nie einen physikalischen Apparat in der Hand gehabt haben. Aber zweierlei kann die beste Darstellung eines solchen Gebietes nicht leisten: 1. Sie kann nicht ganz von vorne anfangen; sonst kommt sie über die Anfangsgründe nicht hinaus. Wer nicht schon anderweitig gelernt hat, naturwissenschaftlich zu denken, und wer den einfachen Grundtatsachen der Physik ganz verständnislos gegenübersteht, der kann nicht damit beginnen, die tiefsten Gedanken über die physikalischen Erscheinungen zu studieren." ..... 2. Gedanken, die langsam bei großen Denkern gereift sind, Gedanken vor allem, die von der alltäglichen Anschauung wegführen, sind schwer; je weniger Vorkenntnisse vorhanden sind, um so schwerer ist das Verständnis: Verzicht auf Mathematik macht die Sache nicht leichter, sondern schwerer. Der Darsteller kann dem Leser die Arbeit, Vorkenntnisse aufzuhäufen, ersparen: er kann ihm Technik ersparen, aber nicht Gedankenarbeit." Durch diese Vorbemerkung wird sich ein ernster Naturwissenschaftler kaum abschrecken lassen, der sich über dieses Gebiet unterrichten will, im Gegenteil es wird ihn reizen, den Gedanken-

gängen zu folgen, die hier aufgezeigt werden. Und der Verfasser hat recht, wenn er schreibt: „Das Ziel mag schwer zu erreichen sein, aber es lohnt auch große Mühen."

Fritz Löwe, Atlas der Analysen-Linien der wichtigsten Elemente. 37 Seiten. 16 Tafeln. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1936. Preis geb. RM 10.—.

Der vorliegende Atlas der Analysen-Linien stellt die zweite Auflage des an dieser Stelle[1]) besprochenen Buches desselben Verfassers „Atlas der letzten Linien" dar. Die Titeländerung sagt schon, daß eine durchgreifende Neubearbeitung vorliegt. Durch Neueinteilung der Spektrenausschnitte sind fast sämtliche „Analysen-Linien" mit aufgenommen worden. Außerdem sind alle Linien der Tabelle von Walther Gerlach und Else Riedl[2]) in der Erläuterung zu den Tafeln und in der aus ihr abgeleiteten Tabelle berücksichtigt worden. In einer Zeit, in der die Spektralanalyse immer mehr an Bedeutung gewinnt, wird der Löwesche Atlas sich nicht nur seine alten Freunde erhalten, sondern darüber hinaus viele neue Freunde gewinnen, denn bei der praktischen Untersuchung ist ein solcher Atlas einfach unentbehrlich. Die Wiedergabe der verschiedenen Spektren ist vorzüglich. R. Fresenius.

Mikrochemische Apparate und Laboratoriumsbehelfe[3]). Unter den bewährten *Mikrowaagen* von Kuhlmann (Hamburg), Welhartický & Pachner (Wien), Sartorius (Göttingen) und Bunge (Hamburg) zieht M. Furter[4]) die *aperiodische Waage* von Paul Bunge (Hamburg) *mit Luftdämpfung und optischer Ablesung* vor, die er genau beschreibt. Als Hauptvorteile hebt er die große Unempfindlichkeit gegen Erschütterungen, den sehr raschen Temperaturausgleich, die einfache Wägung und Nullpunktseinstellung hervor. Mit E. Schwarz-Bergkampf[5]) hält Furter eine *Temperaturkonstanz des Wägeraums* für die wichtigste Forderung und gibt folgendes Beispiel für *Temperaturregelung eines Wägezimmers* mit einem einzigen nordseitigen Doppelfenster an: Beide Nebenräume werden auf ungefähr gleicher Temperatur gehalten wie das mit elektrischem Ofen geheizte Wägezimmer. Mittels eines Kontaktthermometers[6]) (Zeichnung und Beschreibung im Original) wird die Heizung über ein Relais innerhalb $0{,}03^0$ selbsttätig geregelt.

H. K. Alber[7]) berichtet über Verbesserungen der mikrochemischen Laboratoriumstechnik. 1. *Behelfe zum Arbeiten mit dem Emich-Filterstäbchen. a) Untergestell*[8]) zur gleichzeitigen Wägung eines Filterstäbchens und Mikrobechers, aus reinstem Glas, Chromnickel- oder Aluminiumdraht, mit abgeplatteten Enden zum Anfassen mit der Pinzette*). *b) Pinzette* mit hohlkegelförmigen Rinnen an den prismatischen Spitzen*). *c) Spritzflasche* aus einem Stück mit dickwandigem Capillar-

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **76**, 281 (1929). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **106**, 103 (1936). — [3]) Fortsetzung und Schluß des Berichtes im vorigen Heft. Vergl. diese Ztschrft. **108**, 38 (1937). — [4]) Mikrochemie **18**, 1 (1935). — [5]) Diese Ztschrft. **69**, 321 (1926). — [6]) Bei E. Schiltknecht, Ing., Zürich, Arterstr. 26. — [7]) Mikrochemie **18**, 92 (1935). [8]) Leicht modifiziert nach A. A. Benedetti-Pichler. — *) Zeichnung im Original.

spritzrohr von etwa 0.3 *mm* Lumen. Füllung mittels Saugpumpe. 2. *Hartholzschraubstock mit Carborundumsteinchen zum Schärfen von Glasmessern* mit Schneiden von 80° und 100°*) nach C. Benedicks[1]). 3. Alber verbessert die *Rückstandsbestimmung kriechender und spritzender Substanzen* in der Mikromuffel nach F. Pregl[2]) durch Anwendung eines Cylinders[3]) aus 0,04 *mm* dicker Platinfolie (Durchmesser 7,5 *mm*, Länge 30 *mm*) mit angeschweißtem kurzen Pt-Draht, dessen hakenförmig aufgebogenes Ende den Cylinder im Muffelrohr fixiert. Der Cylinder wird zusammen mit dem Schiffchen gereinigt und tariert. Die ganze Schwefelsäure wird der Einwage sofort zugesetzt, das Schiffchen in den Cylinder und dieser in die Mikromuffel geschoben. Man kann sehr rasch erhitzen, oft in der Hälfte der üblichen Zeit. Cylinder + Schiffchen wägt man zurück. Coombs' Muffel war ein Quarzrohr (45 *cm* lang, 10 *mm* lichte Weite) auf Verbrennungsgestell; im Eintrittsstopfen steckte ein Blasenzähler*). Coombs vertrieb die Hauptmenge des Wassers der zugesetzten Schwefelsäure (1:5) durch Einstellen des Cylinders mit vollem Schiffchen in ein Rohr, durch das er im Regenerierungsblock bei 120° 5 Minuten lang einen staubfreien Luftstrom saugte. Die Verbrennung führte er im Luftstrom, dann im O_2-Strom aus.

Die elektrische Mikromuffel von Cl. J. Rodden[4]) ist eine Preglmuffel (a. a. O.), deren Drahtrolle auf dem waagerechten Rohr (hier aus Quarz) durch ein Porzellanrohr ersetzt wird, das mit Chromnickeldraht, darüber mit Asbestpapier, bewickelt ist. Der Heizkörper wird mit einer Leitungsschnur an eine elektrische Sonne von 660 W geschaltet, die als Widerstand wirkt und gleichzeitig die Drahtrolle des senkrechten Muffelrohrs heizt. Im Stromkreis (Wechselstrom 110 V) liegt ein Hebelschalter. Man schiebt das Schiffchen mit Einwage und 1 Tropfen Schwefelsäure (1:5) unter den Heizkörper bis zu dessen erstem Drittel ein und schaltet den Strom auf 10 Minuten ein. Dann wird gewogen. Verspritzen tritt nicht, Kriechen selten ein. Beaufsichtigung ist überflüssig. Man kann den Heizkörper abnehmen und während der Wägung erkalten lassen.

Der von R. A. Smith[5]) zur thermischen Zersetzung kleiner Substanzmengen in indifferenter, z. B. H_2-Atmosphäre*) empfohlene Apparat ist eine Modifikation des von demselben Verfasser[6]) angegebenen Mikrovakuumdestillationsapparats und wird besser aus mehreren Stücken Pyrexrohr hergestellt. Die Heizbadtemperatur für den Abdestillierraum und die mit feinem Bimsstein gefüllte Zersetzungskammer sowie die Kühlbadtemperaturen für die Vorlagen I, II hängen von den Versuchsbedingungen ab.

L. V. Peakes jun.[7]) beschreibt einen Apparat zur fraktionierten

*) Zeichnung im Original. — [1]) Bei R. Grave, A.–B., Stockholm und Microchemical Service, Douglaston, N. Y. — [2]) Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 182 (1930). — [3]) H. I. Coombs, Biochemical Journ. **21**, 404 (1927); durch Chem. Zentrbl. **98**, II, 1286 (1927). — [4]) Mikrochemie **18**, 97 (1935). — [5]) Mikrochemie **18**, 98 (1935). — [6]) Mikrochemie **11**, 221 (1932); vergl. diese Ztschrft. **99**, 358 (1934). — [7]) Mikrochemie **18**, 100 (1935).

Destillation von etwa 0,5 *ccm* Flüssigkeit im Vakuum oder bei Atmosphärendruck*). In die Mündung eines Fraktionierkölbchens, eines Rohres von 10 *mm* Außendurchmesser mit kugeligem Ende, ist ein Thermometer von 4 *mm* Stärke eingesetzt. Das Ableitungsrohr paßt mit Normalschliff in einen Kühler (bezw. Luftkühlrohr), auf diesen ebenso eine Vorlage mit Vakuumtubus und zwei gabelförmig angeordneten Auffangröhren von 5 *mm* Durchmesser. Ein Bausch Glaswolle in dem Kölbchen verhindert das Stoßen. Nach dem Destillieren (Mineralölbad) werden die Auffangröhren mit den Fraktionen mittels eines Mikrobrenners unter gleichzeitigem Evakuieren abgeschmolzen. Neue Äste aus 5 *mm*-Rohr sind leicht anschmelzbar. In die Auftreibungen an den Schliffen werden zerknickte Pt-Drähtchen gesteckt.

Ein Vorerhitzer zur mikroanalytischen C-H-Bestimmung anstatt der Capillare von F. Böck und K. Beaucourt[1]) wird von W. F. Bruce[2]) angegeben. An den Dreiweghahn des Druckreglers schließt Glas an Glas das Seitenansatzrohr eines Hartglasprobierrohrs von 15 × 125 *mm*, das mit CuO-Draht halb gefüllt und fast waagerecht an den Ständer des Blasenzählers geklammert ist. In der Rohrmitte hängt eine Asbestplatte (20 × 30 *cm*). Der Rohrboden liegt 1 *cm* höher als die Mündung. Sie ist dem Arbeitenden zugekehrt, während die Vorrichtung fast ganz hinter der Längsachse der C-H-Apparatur liegt. Die gefüllte Rohrhälfte ist mit einer doppelten Chromnickelnetzrolle überzogen; darüber hängt ein Drahtnetztunnel (5 × 10 *cm*) zum Schutz des untergestellten Mikrobrenners. Das im Gummistopfen des Probierglases sitzende 5 *mm*-Hartglasrohr taucht in das Kupferoxyd und ist außerhalb des Stopfens für den Anschluß an den Blasenzähler (Glas an Glas) zurechtgebogen. Glüht das Drahtnetz etwa 2 *cm* vom Ende dunkelrot, so erhält man nach Ausglühen des Verbrennungsrohres bei tadelloser Apparatur ausgezeichnete Blindwerte. (Zeichnung im Original.)

K. Schwarz[3]) beschreibt seinen inzwischen etwas modifizierten Mikroschüttelapparat (gleichzeitig Rührvorrichtung für Mikrotitrationen[4]) ausführlicher. (2 Lichtbilder und 1 Schaltskizze im Original.)

Um den Einwurf der Substanzpille in das Siedegefäß des Preglschen mikro-ebullioskopischen Apparates[5]) zu erleichtern, erweitert A. Režek[6]) dessen Seitenwand vom Unterende des Einwurfrohres bis unterhalb des Lösungsmittelspiegels. P. Haas.

Temperaturmessung. Die Fadenkorrektur bei Quecksilberthermometern läßt sich nach einer Mitteilung von H. Edenholm und G. Olsson[7]) am einfachsten nach der von Adam[8]) angegebenen, aber kaum angewendeten Formel $\Delta t = n_1 (t_a - t_e) / (k - n_1 + t_e)$

*) Zeichnung im Original. — [1]) Mikrochemie **6**, 133 (1928); vergl. diese Ztschrft. **89**, 59 (1932). — [2]) Mikrochemie **18**, 103 (1935). — [3]) Mikrochemie **18**, 106 (1935). — [4]) Mikrochemie **13**, 6 (1933); vergl. diese Ztschrft. **96**, 359 (1934). — [5]) Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 227 (1930). — [6]) Mikrochemie **18**, 109 (1935). — [7]) IVA 1935, S. 5; durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3692 (1935). — [8]) Ztschrft. f. Instrumentenkunde **27**, 101 (1907).

berechnen. Darin bedeutet t_e die Temperatur des herausragenden Quecksilberfadens, t_a die abgelesene Temperatur, n_1 die Länge der Quecksilbersäule in Graden, die als t_e entsprechend berechnet wird, und k den reziproken Wert des scheinbaren Volumenausdehnungskoeffizienten.

Ein mit Wasserstoff gefülltes Gasthermometer nach dem üblichen Prinzip haben kürzlich S. Aoyama und E. Kanda[1]) beschrieben. Eine Nacheichung ergab bei 0^0 C einen Fehler von $\pm 0{,}036^0$ und bei -200^0 einen solchen von nur $\pm 0{,}025^0$. Einzelheiten über die Bauform sowie über seine Verwendung zur Bestimmung des Sublimationspunktes von festem Kohlendioxyd und der Siedepunkte von Stickstoff und Sauerstoff sind in der Originalarbeit einzusehen.

Im Bureau of Standards ist die Reproduzierbarkeit der Temperatur des schmelzenden Eises durch J. L. Thomas[2]) eingehend durch Widerstandsmessungen geprüft worden. Unter Verwendung durchsichtiger Stücke von künstlichem Eis und bei Vergleich des Widerstandes eines 10 Ohm-Widerstandes aus Kupferdraht gegen einen solchen aus Manganin wurden Schwankungen von nur $0{,}00025^0$ erhalten. Mit Widerständen aus Platin- oder Kupferdraht von 1 Ohm ermäßigten sich die Abweichungen auf höchstens $0{,}00015^0$. Durch Messung mit Thermoelementen wurde ferner der Unterschied zwischen Eispunkt und Tripelpunkt zu $0{,}0097^0$ ermittelt. H. Brückner.

Calorimetrie. Die Genauigkeit des Union-Calorimeters der Drayton Regulator and Instrument Co. hat W. C. Moss[3]) nachgeprüft. Dabei zeigte es sich, daß, je höher der Heizwert des Gases ist, um so geringer die Grenzen der anzuwendenden Gasmenge sind, bei denen einwandfreie Ergebnisse mit einem Höchstfehler von 0,5% erhalten werden. Ein Zusatz von Knallgas zu Gasen von niedrigem Heizwert hat sich nicht als notwendig erwiesen.

Vergleichende Bestimmungen der Verbrennungswärme von Flüssigkeiten im Junkerscalorimeter und in der üblichen Calorimeterbombe hat J. Krzyzkiewicz[4]) durchgeführt. Insbesondere wurden verschiedene Benzine und Gemische von Alkohol mit Benzin, Benzol, Äther, Solventnaphtha untersucht. Die mit dem Junkerscalorimeter erhaltenen Werte der Verbrennungswärme wurden im allgemeinen unabhängig von ihrer absoluten Größe etwa 2—3% zu niedrig gefunden. Es wird daher empfohlen, die mit dem Junkerscalorimeter bestimmten Verbrennungswärmen derartiger Brennstoffe mit dem Faktor 1,02 zu multiplizieren.

Ein einfaches Calorimeter zur Messung der spezifischen Wärme von Flüssigkeiten nach W. Mehl[5]) ist in Abb. 6 (S. 111) abgebildet. Das Calorimeter, das im wesentlichen aus Glasgeräten besteht,

---

[1]) Bull. Chem. Soc. of Japan **10**, 472 (1935). — [2]) Bureau Standards Journ. Research Paper **12**, Nr. 658, S. 323 (1934). — [3]) Journ. scient. Instrum. **12**, 188 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2249 (1935). — [4]) Przemysl Chem. **18**, 450 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2849 (1935). — [5]) Chem. Fabrik **7**, 240 (1934).

kann jederzeit mit einfachen Mitteln gebaut und für Sonderzwecke abgeändert werden. Die Meßmethode beruht im wesentlichen darauf, daß man ein abschließendes Gefäß einmal leer und daraufhin mit einer bekannten Menge der Versuchsflüssigkeit gefüllt in ein nach außen wärmeisoliertes Toluolbad einsetzt und beide Male die durch eine gemessene Menge elektrischer Heizenergie bewirkte Temperatursteigerung des Bades mißt. Die besondere Formgebung des Gefäßes G hat dabei gegenüber der bisherigen Ausführung dieser Methode zu einem günstigeren Wasserwertverhältnis geführt, so daß eine größere Versuchsgenauigkeit erreicht wird. Das gläserne Calorimetergefäß G besitzt nicht mehr Ampullenform, sondern hat einen kreisrunden Querschnitt, es ist mit einem Hahn H abschließbar und trägt ferner auf der äußeren Mantelfläche einen Asbestbelag mit Heizwicklung aus Konstantandraht. Die Größe der letzteren ist so bemessen, daß in längstens 1 Minute eine Aufheizung des Calorimeters um einige Grad möglich ist. Die gleichzeitige Durchmischung des Toluolbades und des Inhaltes von G wird dadurch erreicht, daß G mit dem in Gleitbahnen b geführten Schild c fest verbunden ist, der durch einen Elektromotor mittels Exzenter und Schlitz d (Kurbelschleitengetriebe) angetrieben wird. Als Antrieb dient ein Schwachstrommotor, dessen Drehzahl bei 5 *mm* Exzentrizität etwa 200 Umdr./Min. betragen soll. Das Außencalorimeter besteht aus einem das Toluolbad enthaltenden Dewarbecher B, der sich in einem äußeren, mit Paraffinöl gefüllten Dewarbecher D befindet, der seinerseits in einer mit Korkschrott gefüllten Kiste untergebracht ist. Bei dieser Anordnung ist ein weiterer äußerer Thermostat entbehrlich; es ist während des Versuchs nur darauf zu achten, daß sowohl die Paraffinöl-Badtemperatur t_1 als auch die Raumtemperatur t_2 auf $0{,}03^0$ bezw. 0.1^0 konstant bleibt. Etwaige Verdunstungsverluste an Toluol werden vor jedem Versuch durch Zugabe von frischem Toluol bis zu einer Marke M ausgeglichen und in einer

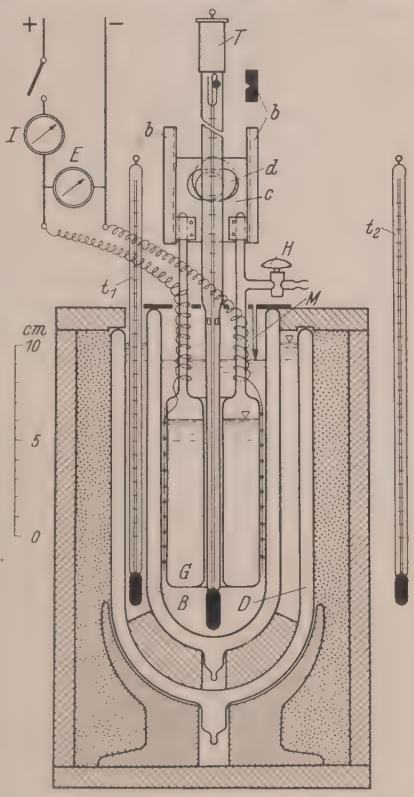


Abb. 6.

Korrektur berücksichtigt. Die Temperaturmessung in der Mitte des Toluolbades erfolgt mit einem Beckmannthermometer T ($^1/_{100}{}^0$-Teilung). Das bewegte Gefäß G darf dabei weder das Thermometer T, noch die Wandung des Dewargefäßes reibend berühren. Die zugeführte elektrische Heizenergie wird mit exakten Meßinstrumenten auf 0,25% genau gemessen. Die Prüfung der gesamten Anordnung erfolgt durch Bestimmung der spezifischen Wärme des Wassers, wobei sich als Mittelwert mehrerer Bestimmungen bei $\pm 0{,}9\%$ Versuchsstreuung 1,004 ergab. Der Wasserwert des leeren Calorimeters beträgt je nach der spezifischen Wärme und der Dichte der Versuchsflüssigkeit 30—50% des gesamten Wasserwerts.

Mittels dieser Meßeinrichtung wurden beispielsweise für die spezifische Wärme von Ölsäure und Triäthanolamin bei 17^0 folgende Werte erhalten: Ölsäure 0,493 $\pm 0{,}007$ kcal/kg, ^{0}C, für Triäthanolamin 0,597 $\pm 0{,}01$ kcal/kg, ^{0}C.

Verschiedene Ausführungsformen von kleinen Calorimetern, die zur Messung der Adsorptionswärmen von Gasen an festen Adsorbentien dienen können, haben kürzlich W. E. Garner und F. J. Veal[1]) beschrieben. Die Schwierigkeiten derartiger Messungen beruhen vor allem darauf, daß die freiwerdende Adsorptionswärme sich nur unvollkommen und ungleichmäßig verteilt und fernerhin erhebliche Wärmeverluste durch Strahlung und Leitung auftreten können. Als am besten geeignet erwiesen haben sich kleine Calorimeter mit einem innen und außen platinierten Vakuummantel und Temperaturmessung mittels eines Thermoelementes. Hinsichtlich einer speziellen Ausführungsform muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Betrachtungen über die Mikrocalorimetrie hat kürzlich B. Whipp[2]) veröffentlicht. Für die Messung kleiner Wärmemengen von $1 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-6}$ cal sind bisher nur wenige und dabei meist komplizierte Versuchsanordnungen angegeben worden. Es hat sich jedoch gezeigt, daß man zweckmäßiger mit weniger Thermoelementen und einem nur kleinen Widerstand arbeitet als mit vielen Elementen und großem Widerstand. Ebenso lassen sich komplizierte Thermostaten dadurch vermeiden, daß ein symmetrisches Doppelcalorimeter angewendet wird, bei dem in dem Nicht-Arbeits-Calorimeter alle unliebsamen thermischen Nebenreaktionen ausgeglichen werden. Im einzelnen wird ein kleines Calorimeter von etwa 1 *g* Wasserwert mit nur 5 Thermoelementen von 1 Ohm Widerstand und einem empfindlichen Galvanometer von etwa gleichem Widerstand beschrieben. Bei einem kleinen Zwillingscalorimeter werden die Thermoelemente an der Außenfläche angebracht und beide Calorimeter symmetrisch in ein dickes Kupfergefäß eingestellt, das sich wiederum in einem Weinholdbecher befindet. Der Wasserwert der beiden Calorimeter wird durch Zugabe von Kupferdraht vollkommen gleich gemacht. Verschiedenheiten in der Abkühlungsgeschwindigkeit lassen sich durch ein teilweises Schwärzen der einen Oberfläche ausgleichen.

[1]) Journ. of Chem. Soc. (London) 1935, S. 1436. — [2]) Philos. Mag. Journ. Science [7] **18**, 745 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2249 (1935).

Die Eichung des Calorimeters erfolgt durch elektrische Heizung. Weitere Einzelheiten finden sich in der Originalarbeit.

Ein Zwillingscalorimeter für kleine Wärmetönungen nach H. Gawlick[1]) besitzt folgende Bauart. Zwei gleiche Silbercalorimeter von D-förmigem Querschnitt, von denen jedes ein Reaktionsgefäß und eine Heizspule enthält, stehen in einem kupfernen Wassermantel. Die Messung des Heizstromes erfolgt mit einem Silberborfluorid-Coulometer; die Meßgenauigkeit beträgt $7 \cdot 10^{-5}$. Mit diesem Gerät wurde beispielsweise die Verdampfungswärme von Methanol zu 283,4 $\pm$ 1,1 cal/*g* bei 20° und von Benzol zu 103,5 $\pm$ 0,2 cal/*g* bestimmt.

Ein neues calorimetrisches Gerät nach K. Kling und J. Pfanhauser[2]) beruht auf folgendem Prinzip. In ein versilbertes Dewargefäß, dessen Versilberung zur Beobachtung des Thermometers teilweise entfernt worden ist, wird eine calorimetrische Bombe eingebaut. Das nach unten gerichtete offene Ende des Dewargefäßes wird mit einem Stopfen verschlossen, durch den ein Verbindungsrohr zu einem liegenden, zum Teil mit Dibromäthan gefüllten Gefäß führt, an das sich wiederum zur Ablesung der Gasausdehnung ein senkrechtes Rohr anschließt. Die Abweichungen gegenüber den mit der üblichen Berthelotbombe bestimmten Werten sollen 50—100 *kg*cal betragen. H. Brückner.

Elektrische Heizung. Auf ein neues Modell eines elektrisch geheizten Verbrennungsofens haben G. B. Crippa und M. Galotti[3]) hingewiesen. Die Eigenart des Ofens ist dessen Unterteilung in elf Heizelemente, die aus Chromnickeldraht bestehen und einzeln regulierbar sind. An den Enden befinden sich zwei weitere Ergänzungsheizkörper für die Einstellung von Temperaturen von 50 bezw. 80°.

Die bisher meist gebräuchliche Art der Regelung der elektrischen Heizung von Laboratoriumsgeräten durch Umstecken von drei Einzelsteckern entspricht nicht den VDE-Vorschriften[4]). Die diesen Vorschriften entsprechenden Regulierstecker mit drei im rechten Winkel zueinander angeordneten Steckerhülsen sind aber für Laboratoriumsgeräte ziemlich unpraktisch. Es wird daher die Verwendung von Regulierschaltern in der Art der Heizkissenschalter, die in das Stromzuführungskabel eingebaut sind, empfohlen. Diese auf der Tischplatte liegenden oder frei hängenden Schalter können mit einer Hand ohne jede Berührung des Heizgerätes umgestellt werden.

Über den Bau von Wolframöfen mit Innenheizwicklung hat kürzlich Cieciorra[5]) eingehend berichtet. Wenn die Windungen des Wolframheizdrahtes hierbei im Innern eines feuerfesten Rohres angeordnet sind, so daß sie frei auf das Gut strahlen können, lassen sich in einem derartigen Ofen Temperaturen bis oberhalb 2000° erzielen. Die Einbringung der Heizdrahtwicklung erfolgt hierbei am einfachsten auf

[1]) Dissertation, Braunschweig 1934; Ztschrft. Ver. Deutsch. Ing. **79**, 1089 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2703 (1935). — [2]) Przemysl Chem. **18**, 450 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2849 (1935). — [3]) Annali Chim. Appl. **24**, 82 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 289 (1934). — [4]) Chem Ztg. **59**, 936 (1935). — [5]) Chem. Fabrik **8**, 405 (1935).

folgende Weise. Auf den Gewindespitzen eines Schraubenganges verläuft eine Nut, in die der Heizdraht gespannt eingelegt wird. Der Gewindedorn wird daraufhin mit einer hochfeuerfesten Ofenmasse, wie z. B. mit Zirkonoxyd, umstampft und nach Trocknung der Masse durch entsprechende Drehung herausgeschraubt, wobei die Wicklung an den Innenwandungen des gestampften Ofenrohres verbleibt. Bei dieser Herstellungsart ist die Steigung der Wicklung über die ganze Länge gleich und damit der Temperaturabfall an den Enden des Heizrohres ziemlich groß.

Bei einem neuen Herstellungsverfahren, das nach dem gleichen Prinzip arbeitet, können innerhalb der Ofenwicklung ganz beliebig verschiedene Steigungen angewendet werden. Wie Abb. 7 zeigt, wird der bisher einheitliche Körper einschließlich des auf ihm verlaufenden Gewindeganges in zwei Teile zerlegt, in ein Rohr 1 und in ein in Gewindeform aufgewickeltes Profilband 2, in das die schmale Führungsnut zur Aufnahme des Heizdrahtes 3 eingelassen ist. Die Steigung des Bleibandes kann den gewünschten Steigungsunterschieden der Heizdrahtwicklung beliebig angepaßt werden. Der Gesamtkörper Messingrohr + Bleiband + Heizdraht wird in der bisherigen Weise mit der Stampfmasse umkleidet, daraufhin wird zunächst das Messingrohr 1 herangezogen, ein neues dünneres Rohr eingeschoben, das Ende des Bleibandes daran befestigt und durch Linksdrehung des neuen Einsatzrohres das Band von der in der feuerfesten Auskleidung verbleibenden Heizdrahtwicklung entfernt. Bei einem auf diese Weise hergestellten Ofen wurde eine 40 *cm* lange Glühzone von gleichmäßiger Temperatur erzielt.

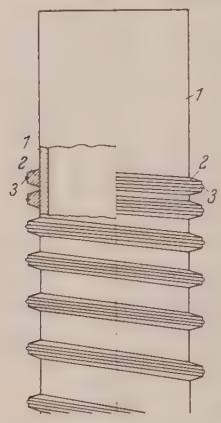


Abb. 7.

H. Brückner.

Auf eine Abänderung des Ostwaldschen Dekaden-Rheostaten, bei dem in Verbindung mit dem Capillar-Elektrometer als Nullinstrument ohne Rechnung sofort die EMK in Millivolt bestimmt werden kann, hat F. Spitzer[1]) hingewiesen. Der Anordnung liegt folgendes Meßprinzip zugrunde. An Stelle einer 10 × 10 Ohm-Reihe wird ein kalibrierter Meßdraht von 1 *m* Länge und dem Widerstand 100 r verwendet, beispielsweise ein Draht aus nichtrostendem Stahl von 0,25 *mm* Durchmesser mit einem Widerstand von etwa 15 Ohm. Ferner werden neun Spulen hergestellt, von denen jede ebenfalls einen Widerstand von 100 r besitzt. Jeder *cm* des Meßdrahtes von 100 *cm* Länge entspricht somit einem Tausendstel der EMK des Meßakkumulators. Bei Anwendung von 19 Spulen anstatt von nur 9 erhöht sich die Genauigkeit auf das Doppelte, jeder *mm* entspricht etwa 0,1 Millivolt, und bei noch höherer Empfindlichkeit des Nullinstrumentes können noch vierzigstel Millivolt geschätzt werden. Wenn man die absoluten Werte der EMK direkt im richtigen

[1]) Chem. Ztg. 58, 672 (1934).

Maß unter Vermeidung einer Rechnung ablesen will, muß der Gesamtwiderstand des Meßdrahtes und des Rheostaten auf so viele r abgeglichen werden, wie der Meßakkumulator Millivolt ergibt. In diesem Fall unterteilt man die 19. Spule in 5 kleine Spulen und fügt außerdem noch einen Widerstandsdraht mit Gleitkontakt hinzu.

Der Aufbau des Geräts ist folgender. Vom Ende A der Meterskala A—B (Abb. 8) führen gummiisolierte Kupferlitzen zum Nullpunkt 0 des Rheostaten und zu einer Anschlußklemme des Meßakkumulators. Als Wanderkontakte dienen starkfedernde Bananenstecker. Die ersten 18 Spulen 100 bis 1800 werden so genau als möglich mit dem Widerstand des Meßdrahtes AB abgeglichen und an in den Hartgummideckel des Rheostaten eingesetzte Radiobuchsen angelötet. Den Schluß bilden 6 bis 7 Spulen von je nur $^1/_5$ des Widerstandes der sonstigen Spulen mit den Bezeichnungen 1820 bis 1920 bezw. 1940. Schließlich befestigt man auf dem Rheostatendeckel an zwei Stützen C und D einen Draht von ebenfalls etwa $^1/_5$ des Widerstandes der großen Spulen. Dessen Ende D wird mit dem zweiten Pol des Meßakkumulators verbunden. Dieser Widerstandsdraht soll einen möglichst geringen Temperaturkoeffizienten (Konstantan oder Rheotan) besitzen. Auf dem Draht wird eine Klemmschraube F befestigt, die durch eine bewegliche Leitung mit einem Bananenstecker E verbunden ist. Vor Anschluß des Akkumulators wird dessen Spannung bestimmt. Wenn diese beispielsweise 1,99 Volt beträgt, so schließt man den Stecker E in die nächst niedrigere Buchse an, und zwar unter Miteinbeziehung des Meßdrahtes AB, d. h. also in Buchse 1880. Zur genauen Abgleichung dient hierauf das Normalelement mit einer EMK von 1,0183 Volt bei 20°. Dessen einen Pol setzt man in die Buchse 1000 ein, den zweiten verbindet man über einen Schalter mit dem Gleitkontakt H, den man auf den Punkt 18,3 *cm* des Meßdrahtes einstellt. Nunmehr verschiebt man die Klemmschraube F so lange auf dem Widerstandsdraht CD, bis eine genaue Kompensation erreicht ist, und schraubt sie daraufhin fest an. Zwischen den Klemmen des Akkumulators sind daraufhin so viel r eingeschaltet, wie dieser Millivolt zählt. Die Anordnung ist somit gebrauchsfertig und das Normalelement wird mit der zu messenden Kombination ausgetauscht. Die eingestellte Hunderterzahl am Stöpselrheostaten und die *cm* auf dem Meßdraht geben ohne irgendwelche Rechnung unmittelbar die EMK in Millivolt an.

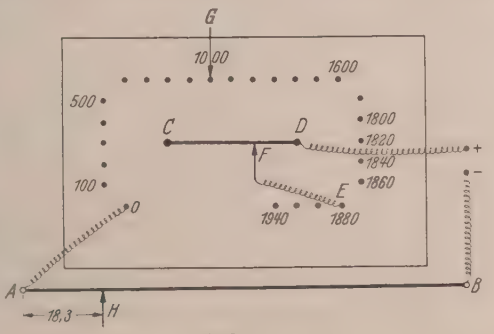


Abb. 8.

H. Brückner.

Ein einfaches Mikrophotometer mit Sperrschichtphotozelle nach H. v. Oehmcke[1]), das mit verhältnismäßig geringen Mitteln in jeder Werkstatt hergestellt werden kann, beruht auf folgendem Prinzip: Die vor einem Mikroprojektor jeweilig befindlichen kleinen Ausschnitte der Aufnahmeplatte werden stark vergrößert auf einer weißen Fläche sichtbar gemacht. Dadurch ist es möglich, fortlaufend zu beobachten, in welcher Weise beispielsweise eine Spektrallinie von dem in die weiße Fläche eingeschnittenen Spalt und damit von der dahinterliegenden Photozelle erfaßt wird. H. Brückner.

Viscosimetrie. Auf eine besondere Erscheinung bei der Calibrierung von Capillarrohrviscosimetern haben kürzlich L. W. Spooner und P. Serex[2]) aufmerksam gemacht. Es zeigte sich nämlich, daß der vom Querschnitt und der Mündungsform des Capillarrohres abhängige Koeffizient m der kinetischen Energie zuweilen in einer Richtung abnorm hoch wird, während er in der anderen Richtung völlig normal bleibt. Dies wirkt sich auch auf die Hauptkonstante C des Gerätes aus. Es erscheint daher notwendig, die Größen m und C für jede Strömungsrichtung getrennt zu bestimmen und entsprechend zwei Viscositätsformeln $\eta = C\, p_0\, t - m\, C'\varrho/t$ für die Bedienung des Gerätes je mit der rechten und der linken Hand vorsorglich aufzustellen, vor allem, wenn eine erhöhte Genauigkeit angestrebt wird.

Abb. 9.

Für Viscositätsbestimmungen von Erdölprodukten hat sich nach Untersuchungen von E. A. Willihnganz, W. B. Mc Cluer, M. R. Fenske und R. V. Mc Grew[3]) die Ostwaldsche Pipette als besonders geeignet erwiesen. Diese wurde in der nebenstehend abgebildeten Ausführungsform (Abb. 9) mit folgenden Abmessungen angewendet:

		I	II	III
Erforderliches Volumen	*ccm*	5,0	5,0	5,0
Volumen der oberen Kugel	*ccm*	2,5	2,5	2,5
Durchmesser der unteren Kugel.....	*cm*	2,5	2,5	2,5
Länge der Capillare	*cm*	7,0	7,0	7,0
Capillardurchmesser.....	*cm*	0,07	0,12	0,16
Viscositätsbereich für exakte Messungen (Fehler <0,1 %)	Centistokes	4,6—45	40—100	125—1250
	Saybolt-Sekunden.	41—200	185—1800	560—5500
Viscositätsbereich für technische Messungen (Fehler 0,1—1,0 %)	Centistokes	1,4—45	4,0—400	12,5—1250
	Saybolt-Sekunden.	33—200	39—1800	68—5500

H. Brückner.

[1]) Ztschrft. f. techn. Physik **15**, 72 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 3496 (1934). — [2]) Physics **6**, 162 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2701 (1935). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 231 (1934).

Trocknung und Trockenmittel. Als Trockenmittel für Exsiccatoren oder Lufttrockner in Analysenwaagen hat F. Sartorius[1]) die Verwendung von Silicagel (Hersteller: Chemische Fabrik Gebr. Herrmann, Köln-Bayenthal) empfohlen. Mit diesem Produkt gefüllte perforierte Aluminiumgefäße werden von den Sartoriuswerken A.-G., Göttingen in den Handel gebracht.

Über die Verwendung von wasserfreiem Natriumsulfat zur quantitativen Bestimmung der Trockensubstanz in organischen Flüssigkeiten, Sirupen und insbesondere in Milch hat M. Kranjčevič[2]) berichtet. Das gleiche Verfahren ist ferner für die quantitative Bestimmung des Wassergehaltes in Butter anwendbar und in sonstigen Fällen, bei denen ein Erhitzen der Substanz zu Fehlern Anlaß gibt.

Die Anwendbarkeit der verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Feuchtigkeitsabsorption von Geweben haben Katharina Heß und Dorothy Readhimer[3]) kritisch nachgeprüft. Unter Verwendung eines sorgfältig ausgewaschenen Drells wurden folgende Ergebnisse erhalten. Die Eosin-Methode, bei der das capillare Aufsteigen eines mit Eosin bestäubten Probestückes gemessen wird, ergibt zu stark schwankende Werte. Als brauchbar wurde die Methode der nassen Oberfläche nach R. Stevenson und Th. Lindsay[4]) befunden, bei der jedoch der feuchte Ziegelstein besser durch einen unglasierten Porzellanteller ersetzt wird; die Methode bewährte sich vor allem für gewirkte Kunstseidenstoffe. Dabei muß jedoch für jede Einzelmessung ein neues Muster verwendet werden, um ein Rollen des Gewebes auszuschalten. Am geeignetsten für Drellstoffe ist die Methode von G. B. Haven[5]), für die ebenfalls einige technische Verbesserungen vorgeschlagen wurden.

Für die Bewegung der Luft in Exsiccatoren hat F. J. Zink[6]) folgende Anordnung empfohlen. In dem Innern des Exsiccators wird unter möglichst widerstandsloser Reibung ein Stahlflügelrad derart angebracht, daß es sich nahe an der Wandung befindet. Vor dem Exsiccator stellt man einen durch einen Elektromotor angetriebenen runden Tisch auf, der an seinem Rand mehrere Magnete trägt, die infolge ihres Magnetfeldes wiederum die Rührflügel in Bewegung setzen.

Ein Kleintrockenschrank, den E. Rupp[7]) beschrieben hat, besteht aus Jenaer Durax-Geschirrglas und besitzt die Form einer Konservenbüchse. Im Innern enthält er eine perforierte Aluminiumscheibe mit je drei nach beiden Seiten verschieden langen Streben als Tragfläche, ein doppeltes Drahtnetz als Wärmeverteiler und einen Glasdeckel mit

[1]) Pharm. Ztg. **80**, 14 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1420 (1935). — [2]) Arhiv za Hemiju i Farmaciju **8**, 114 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1901 (1935). — [3]) Journ. Home Econ. **26**, 298 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 685 (1934). — [4]) Journ. Home Econ. **18**, 193 (1926). — [5]) Textile World **79**, 42 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 1543, 2822 (1931). — [6]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 442 (1935). — [7]) Pharm. Ztg. **79**, 1249 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1420 (1935).

Thermometer. Seine Befestigung erfolgt mittels eines Büchsenhalteringes an einem Stativ. Ein weiteres, elektrisch geheiztes Trockengerät besteht aus einem Elektrokocher der Fa. Porzellanfabrik P. Rosenthal, Selb i. Bayern und einem Ruhstrat-Zweiröhrenwiderstand (Hersteller Fa. Ruhstrat-A.-G., Göttingen) von 20 *cm* Winkellänge.

Die durch intensive Trocknung hervorgerufenen Erscheinungen hat A. Smits[1]) auf Grund langjähriger Beobachtungen erörtert. Es wird bestätigt, daß eine intensive Trocknung eine Verlangsamung verschiedener Reaktionen bewirkt. So ist es möglich, Ammoniakgas mit gebranntem Kalk so weitgehend zu trocknen, daß es mit Phosphorpentoxyd nicht mehr zu reagieren vermag. Weitere Beispiele werden in der Originalarbeit mitgeteilt.

Die Grundlagen der Trocknung hat E. A. Fisher[2]) kürzlich in einem Vortrag besprochen. H. Brückner.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

P. Haas.

Mikro-Mineralanalyse[3]). R. Jirkovský[4]) weist im Hüttenbetrieb Silberspuren in Příbramer Galeniten, Dürrerzen und Flotationskonzentraten durch Tüpfeln mit p-Dimethylamino-benzylidenrhodanin nach F. Feigl[5]) nach. Störung durch CuI-Salze[6]) wird durch deren Oxydation und durch Arbeiten in saurer Lösung vermieden. Hg wird durch Glühen des Erzes vor der Probe entfernt. *Ausführung:* Ein festes Stückchen oder, wenn fein zerrieben, eine Messerspitze der Probe wird in einem Mikroporzellantiegel auf der Asbestplatte unter allmählicher Vergrößerung der Brennerflamme erwärmt. Nach dem Erkalten gibt man 2—3 Tropfen konzentrierter Salpetersäure zu und dampft langsam zur Trockne. Nun wird mit weiteren 2 Tropfen Säure und 1 Tropfen H_2O_2-Lösung trockengedampft. Nach Lösen und Abdampfen laugt man mit 2 Tropfen Wasser und 1 Tropfen sehr verdünnter Salpetersäure aus. 1. *Silbernachweis*: In 1 Tröpfchen dieser Lösung nach Feigl (a. a. O.) auf Papier oder direkt im Tiegelchen. Das Reagens ist in Aceton gelöst. Zu stark saure Lösung kann eingedampft und neuerlich geprüft werden. 2. *Als Reihenversuch:* Auf einer Glasplatte werden reihenweise Gruben eingeätzt (Skizze und Herstellungsvorschrift im Original). Man arbeitet auf der Platte, die auf einer Asbesttafel liegt, mit unwesentlichen Unterschieden wie im Tiegel. Vor der Beobachtung wird die Glasplatte mit weißem Papier unterlegt. In 1 Stunde lassen sich 50—100 Nachweise

[1]) Ztschrft. f. physik. Chem. B **28**, 31 (1935). — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **54**, 343 T (1935). — [3]) Fortsetzung und Schluß des Berichtes im Heft 7/8 des Bandes **107**. Vergl. diese Ztschrft. **107**, 276 (1936). — [4]) Mikrochemie **17**, 135 (1935). — [5]) Diese Ztschrft. **74**, 380 (1928). F. Feigl, P. Krumholz und E. Rajmann, Mikrochemie **9**, 165 (1931); vergl. diese Ztschrft. **99**, 200 (1934). — [6]) O. Funakoshi, Memoirs of the College of Science, Kyôtô, Imp. Univ. Serie A, **12**, 155 (1929); vergl. diese Ztschrft. **81**, 139 (1930).

führen. 3a) Die Probetropfen von der Platte werden auf Reagensgelatine[1]) übertragen. 3b) Ähnlich der Kollodiummethode von J. Winckelmann[2]): Man überträgt entweder die Probetropfen auf eine mit reagenshaltiger Kollodiumschicht überzogene Glasplatte oder man legt diese direkt auf die bei Versuch 2 benutzte Platte, deren Gruben die Probelösungen enthalten, und kehrt das Ganze um.

J. Donau[3]) ändert sein mikrodokimastisches Verfahren[4]) ab und wendet es auf Goldlegierungen vielfältigerer Zusammensetzung an. *Apparatur*[5]): Wie in der früheren Mitteilung[4]), mit folgenden Unterschieden: 1. Die Schmelzröhrchen sind nur aus Jenaer Glas. Getrübte Röhrchen sind zu verwerfen. 2. Einleitungsröhrchen aus Glas. 3. Bunsenbrenner mit Sparflamme oder Mikrobrenner. 4. Der Trockenblock[4]) I dient auch als Heizkörper statt des Ölbades. Ein Block III (samt Stativ), wie I und II, aber 1,5 *cm* hoch. 5. Kugelgelenkstativ für (1). 6. 20 *cm* lange Schieberpinzette mit klauenförmig eingebogenen Enden. *Reagenzien* wie in der früheren Mitteilung[4]), nur wird statt mit Silber mit einer Legierung von etwa 87% Cd[6]) und 13% Sn quartiert. Man stellt sie selbst her oder kauft sie als „Goldlot". Der Wasserstoff wird durch Überleiten über eine glühende Cu-Spirale oder über Pt-Asbest bei etwa 400° von Sauerstoff befreit. Schmelzen im Vakuum bietet keine Vorteile. Borax soll nicht zugesetzt werden. *Änderungen in der Ausführung* gegenüber der früheren Mitteilung[4]): Man setzt meist das 5—8fache der Legierung an Quartiermetall zu. Gasstrom 3—4 Blasen/Sek. Nach 1 min beginnt die Schmelze mit Mikro- oder Sparflamme. Die in den noch kalten Heizblock eingestellten Röhrchen werden mit je 1 bis 2 Tropfen heißer, halogenfreier Salpetersäure (1:1) versetzt. Der weitere Zusatz von je 0,5 *ccm* Säure erfolgt unter dem Abzug oder der Saugvorrichtung[4]). Der Block wird in ein Stativ eingesetzt und mit kleiner Flamme unter Absaugen der Dämpfe[4]) vorsichtig auf höchstens 110° erhitzt (15—20 min). Nach Abziehen der Flüssigkeit setzt man je 0,5 *ccm* konz. Salpetersäure zu und läßt in der Wärme 10 min einwirken[7]). Trocknung in dem Trockenblock I bei 150°. Feinzerteiltes Gold wird durch Abrauchen mit 2—3 *g* reinstem rückstandfreien Ammoniumchlorid zum Zusammenballen gebracht. Außer den in der 1. Arbeit untersuchten Au-Ag-Cu-Legierungen wurde Weißgold analysiert.

Von der gleichfalls hier angedeuteten Analyse von Pd- und Sn-haltigen Au-Legierungen gibt J. Donau[8]) in einer weiteren Mitteilung eine ausführliche Darstellung. *Au-Bestimmung:* 1. *In Gegenwart von Palladium:* Bekannte Goldlegierungen werden mit bekannten Mengen von Pd oder einer Pd-Ag-Legierung bekannter Zusammen-

[1]) Siehe zum Vergleich J. Winckelmann, Mikrochemie **12**, 119 (1933); **16**, 203 (1934); vergl. diese Ztschrft. **96**, 349 (1934); **105**, 296 (1936). — [2]) Mikrochemie **14**, 171 (1933/34); vergl. diese Ztschrft. **99**, 364 (1934). — [3]) Mikrochemie **17**, 174 (1935). — [4]) Mikrochemie **13**, 165 (1933); vergl. diese Ztschrft. **99**, 309 (1934). — [5]) Bei P. Haack, Wien IX. — [6]) Siehe W. Laatsch, Die Edelmetalle, S. 15 (1925). — [7]) Bei ganz genauen Bestimmungen wird ein drittes Mal mit 0,25 *ccm* konz. Salzsäure digeriert. — [8]) Mikrochemie **18**, 11 (1935).

setzung legiert. Dann wird im Quarzröhrchen mit der 4—9fachen Menge der oben erwähnten Cd-Zn-Legierung im H_2-Strom verschmolzen. Die quartierte Legierung wird wie oben weiterbehandelt. Die Hauptmenge des Palladiums geht schon bei der ersten HNO_3-Behandlung in Lösung. Man wiederholt die Säurebehandlung, in manchen Fällen führt man sie ein drittes Mal aus. Bei Pd-Gehalten von mehr als 10% bleiben manchmal Pd-Spuren beim Gold, die bei nochmaliger Quartierung mit etwa der 6fachen Menge Cd-Zn-Legierung und Säurebehandlung in Lösung gehen.

Die quartierte Probe wird zunächst mit 0.5 *ccm* Salpetersäure (1:1) versetzt und der Al-Block auf etwa 100° erwärmt. Nach etwa $^1/_4$ Stunde wird die Hauptmenge der Flüssigkeit abgesaugt, durch 0.5 *ccm* konz. Säure ersetzt und die Temperatur auf 120° gesteigert. Nach einer weiteren $^1/_4$ Stunde ersetzt man die Flüssigkeit durch frische Säure. Diese zieht man nach etwa 10 min langem Erhitzen ab, füllt das Röhrchen mit heißem Wasser, das 5—6mal durch neues ersetzt wird, und trocknet im Al-Block. Nach schwachem Glühen des Goldes wird das Rohr in den Kühlblock gestellt. Wiegt der Goldschwamm weniger als 20 *mg*, so wird er auf der Mikrowaage in tariertem Schälchen gewogen.

2. *In Gegenwart von Zinn. Prinzip:* Die Zinnsäure wird durch Erhitzen mit NH_4Cl quantitativ als $SnCl_4$ verflüchtigt. *Ausführung:* Goldlegierungen bekannten Au-Gehaltes werden mit wechselnden Sn-Mengen im H_2-Strom legiert und wie oben quartiert. Die Menge des Quartierungsmetalles ist meist die 3—4fache des ungefähren Au-Gehaltes. Bei Sn-Mengen von mehr als 10% wird weniger Quartierungsmetall verwendet. Wenn das Gold bei zu starker Quartierung kolloid dispers wird, setzt man dem Waschwasser $(NH_4)_2SO_4$, bei Abwesenheit von Silber NH_4Cl zu und zentrifugiert.

Nach der Quartierung (im Glasröhrchen) wird wie oben mit Salpetersäure behandelt. Gold und Zinnsäure bleiben zurück und werden wie in Mitteilung I gewaschen. Man saugt mit einer weiteren Pipette die Hauptmenge der Flüssigkeit ab, dann mit der halbcapillar zugespitzten Pipette langsam den Rest. Die weitere Behandlung geschieht wie oben. Man raucht mit Ammoniumchlorid*) bis zu desssen beginnender Zersetzung mit kleiner, bis zu dessen Verflüchtigung mit größerer Flamme ab. Bei größeren Sn-Mengen wird das Abrauchen mehrmals wiederholt. Weitere Behandlung wie oben. So kann Gold auch in stark zinnhaltigen Legierungen ohne vorhergehende Ofenprobe (Treibprozeß) bestimmt werden. (Tabellen im Original.)

A. S. Komarowsky und N. S. Poluektoff[1]) führten ihren Germaniumnachweis auch in Erzen, Mineralien, Abgängen der elektrolytischen Zinkdarstellung usw. aus. *a) Ohne vorherige Anreicherung:* 0.2 *g* Probe werden in Lösung gebracht, diese wird zur Trockne gedampft, der Rückstand in die Hülse des Apparates[2])

*) Zusatz je nach dem Sn-Gehalt im Überschuß gegenüber diesem. Auch bei Sn-freien Proben ratsam. Bei kleinen Proben genügen 1—2 *mg* NH_4Cl. — [1]) Mikrochemie **18**, 66 (1935). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **107**, 279 (1936).

gebracht und nach (3) destilliert. (Hier 2—3 Tropfen 4 n-Salzsäure). Im Destillat kann man wie oben 0.01% Ge in Zinkoxyd und 0.01—0.025% Ge in Bleiglanz nachweisen. *b) Nach vorheriger Anreicherung* unter Vereinfachung der Methode von W. Geilmann und K. Brünger[1]): Die Probelösung wird mit konz. Salzsäure 3.5—4 n-salzsauer gemacht. Dann ergänzt man das Volumen mit 3.5—4 n-Salzsäure auf 50—60 *ccm* und destilliert aus einem 100 *ccm*-Fraktionierkolben nach $KMnO_4$-Zusatz durch einen kleinen senkrechten Kühler mit langem Ablaufrohr, das fast bis zum Boden eines weiten Probierglases reicht. Dieses enthält 0.5—1.0 *ccm* destilliertes Wasser. (Skizze im Original.) Sind 12—27 *ccm* übergegangen, so versetzt man das Destillat mit einigen Körnchen Hydroxylaminsulfat. Nach dem Umrühren entnimmt man mit einer Mikropipette 0.2 *ccm* und titriert deren Acidität mit 0.1 n-Natronlauge. Daraus ergibt sich die Menge konzentrierter Salzsäure, die man der Hauptmenge des Destillats zusetzen muß, um eine Acidität von 3—4 n herzustellen. Man sättigt mit H_2S und läßt über Nacht gut verschlossen stehen. Dann setzt man einige Tropfen 5%iger Na_2SO_3-Lösung zu und sättigt wieder mit H_2S. Nach dem Zentrifugieren wird der Niederschlag mit einigen Tropfen Perhydrol und Ammoniak unter Erwärmen gelöst; die erhaltene Lösung wird in der Hülse des in Abschnitt (2) dieser Arbeit[2]) beschriebenen Apparates zur Trockne gedampft. Nach Zugabe von 2—3 Tropfen 4 n-Salzsäure destilliert man und weist im Destillat Ge (wie oben) nach. *Grenzkonzentration:* 0.0001% Ge in 10 *g* ZnO und 0.0002% Ge in 5 *g* Bleiglanz. *c) Vorbereitung einer Substanz zur oben erwähnten Ge-Isolierung.* Die Probe darf nicht durch Erwärmen mit Salzsäure oder HBr-Lösung aufgeschlossen werden. Oxyde werden in kalter Salzsäure gelöst; nach Einstellung einer Acidität von 3.5—4 n mit konz. Salzsäure wird wie oben destilliert. Metalle und sulfidische Mineralien zersetzt man mit HCl-freier Salpetersäure. Diese wird mit konz. Schwefelsäure vertrieben, nun dampft man bis zur Entfernung des H_2SO_4-Überschusses ein. Beim Aufschluß von Silicaten[3]) ist die Kieselsäure vor der Destillation durch Erhitzen mit Flußsäure-Schwefelsäure zu entfernen.

Das konduktometrische Verfahren von G. Jander und J. Harms[4]) läßt sich auf die Ermittlung des Arsengehaltes von Aërosolen (Industriestaub, -nebel) anwenden.

Der indirekte mikrochemische Nachweis von Erdalkalimetallen auf Glühkathoden von Oxydröhren nach H. Fritz[5]) beruht darauf, daß die Erdalkalimetalle auf dem Glühfaden durch Erhitzen in der N_2-gefüllten Elektrode als Nitride fixiert werden. Nach Öffnen der Röhre werden die Fäden in NH_3-freies Wasser gebracht; dieses wird mit $NaHCO_3$ destilliert. Das Destillat wird neßlerisiert. *Apparatur*

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **93**, 152 (1933). Siehe auch G. H. Buchanan, vergl. diese Ztschrft. **67**, 295 (1926). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **107**, 280 (1936). — [3]) Siehe H. Lundin, vergl. diese Ztschrft. **98**, 209 (1934). — [4]) Ztschrft. f. angew. Chem. **48**, 267 (1935); vergl. diese Ztschrft. **107**, 288 (1936). — [5]) Mikrochemie **17**, 191 (1935).

und Reagenzien: 1. *Destillierapparat* (ganz aus Jenaer Glas): 500 *ccm*-Erlenmeyerkolben samt genau eingeschliffenem Destillieraufsatz, mit Sicherheitskugel und eingeschliffenem Schlangenkühler. Vor jedem Versuch füllt man 0,2 *g* Na_2CO_3, wasserfrei p. a., Merck, und 450 *ccm* NH_3-freies Wasser ein und destilliert zunächst 2 \ 50 *ccm* ab. Ein drittes 50 *ccm*-Destillat wird in einem Neßlercylinder aufgefangen und dient als Blindprobe: diese darf nach 1stündigem Stehen mit Neßlerreagens[1]) nicht die geringste Gelbfärbung zeigen. Vor der eigentlichen Bestimmung muß der Apparat vollkommen erkaltet sein. 2. *Apparatur zur Reinigung des Stickstoffs und zur N_2-Behandlung der Elektronenröhre* (Schema im Original): Chemisch reiner Bombenstickstoff streicht über ein Reduzierventil durch die Waschflaschen W_1 mit einer Lösung von 50 *g* $NaHSO_3$ in 250 *ccm* Wasser und 40 *ccm* Kalilauge (5 KOH:7 Wasser), W_2 mit reiner konz. Schwefelsäure, W_3 mit 1 Raumteil 25%iger Pyrogallollösung und 5–6 Raumteilen Kalilauge (3 KOH:2 Wasser): $CaCl_2$-Turm T: P_2O_5-U-Rohr U: T-Stück mit einem Quetschhahn an jedem Ast (Q_1, Q_2, Q_3): hinter Q_2 Anschluß zur Vakuumpumpe. An Q_3 (senkrechter Ast) schließt das Pumprohr P der Elektronenröhre R. Heizfaden-Zuleitungsdraht H_1 führt zum Heizakkumulator A; anschließend Heizwiderstand HW, Ableitungsdraht H_2 nach R zurück. Gasstrom maximal 10 Blasen/Sek.

Ausführung: 5 Elektronenröhren werden entsockelt, um das Pumpröhrchen mittels gasdichten, längeren Vakuumschlauches an das T-Stück anzuschließen. Die Zuleitungsdrähte des Heizfadens von R werden anschlußfertig gemacht. Nun wird die Apparatur durch entsprechendes Öffnen und Schließen von Q_1, Q_2, Q_3 wiederholt evakuiert und mit dem gereinigten Stickstoff gefüllt. Dann wird die Spitze von P innerhalb des Vakuumschlauchs zerquetscht. Ist die N_2-Füllung von R beendet, so verbindet man H_1 und H_2 mit den Klemmen von A und heizt 2 Minuten lang auf etwa 500°. Die richtige Gasfüllung in R wird durch ein eingeschaltetes Milliampèremeter erkannt, das nun einen bedeutend höheren Heizstrom anzeigt als den normalen. Er wird unterbrochen, der Glasballon der Röhre oberhalb der Anschmelzstelle abgeschnitten und der Aufbau möglichst rasch herausgezogen. Sein Anodenblech wird sofort aufgeschnitten, dann werden durch einen Helfer die Glühfäden an ihren Befestigungsstellen mit einer Schere durchschnitten, mit einer Pinzette vorsichtig aus dem Gitter herausgezogen und unverzüglich in bereitstehendes NH_3-freies Wasser gebracht. Die anderen 4 Röhren werden der Reihe nach wie oben behandelt, die gesammelten Fäden samt der überstehenden Flüssigkeit in den Destillierkolben gebracht. Nach der Destillation wie oben versetzt man jeden Cylinder mit 2 *ccm* Neßlerreagens, mischt gut durch und colorimetriert nach $^1/_2$—1 Stunde. Die Ausführbarkeit dieser Reaktion beweist, daß das Erdalkalimetall auf den Glühkathoden inselförmig vorliegt, nicht als monomolekulare Schicht: eine solche wäre mikrochemisch nicht mehr nachweisbar. *Mögliche Fehlerquellen:* Bildung 1. von Erdalkalicarbid, 2. von Erdalkali-

[1]) Die Neßler-Standlösung enthält etwas $HgCl_2$.

suboxyden[1]). *Kontrollversuche* (siehe im Original) zur indirekten Feststellung von (1) verliefen bisher immer negativ. Im Original wird ein Weg zum Nachweis von (2) angedeutet. Aus einer Tabelle im Original ersieht man, daß auf Glühfäden von Oxydröhren, zu deren Herstellung Erdalkaliazid nicht verwendet worden war, viel weniger Erdalkalimetall zu finden ist. (2 Lichtbilder im Original).

Der Cs-Nachweis von E. S. Burkser und M. L. Kutschment[2]) läßt sich auch auf Caesium in Photozellen anwenden.

Die Mikrocolorimetrie der Bromide von V. A. Stenger und I. M. Kolthoff[3]) eignet sich zur Bestimmung von Bromspuren in Chloriden des Handels, selbst in analytischen Reagenzien.

S. Augusti[4]) beschreibt einen Gang zum mikrochemischen Nachweis von 1. blauen Mineralfarben: Ein winziges Farbstückchen wird auf einem Objektträger mit 1 Tröpfchen Natronlauge behandelt und auf dem Wasserbad oder über dem Mikrobrenner schwach erwärmt.

1. *Entfärbung durch Salzsäure* unter Bildung eines braunen Rückstands und einer farblosen Lösung: *Preußischblau.* Bestätigung durch bekannte Reaktionen auf $FeCy_6''''$- und Fe'''-Ion auf dem Objektträger.

2. *Keine Entfärbung.* Ein weiteres Farbstückchen wird auf einem Objektträger mit 1 oder 2 Tropfen verdünnter Salzsäure behandelt. Man erwärmt schwach wie oben. A) *Entfärbung durch Salzsäure, unter H_2S-Entwicklung: Ultramarin.* Bestätigung: a) Man dampft die salzsaure Lösung auf dem Objektträger zur Trockne und versetzt den Rückstand mit 1 Tropfen Schwefelsäure (1:1) und 1 Tropfen KCl-Lösung. Statt dessen kann man ihn mit einem kleinen Überschuß an $KHSO_4$ versetzen und anhauchen. Man läßt einige Minuten stehen. Unter dem Mikroskop derbe, charakteristische Krystalle von K-Alaun*). (Al'''). b) Pb-Acetat (S''). c) Ein kleines Farbstückchen bleibt nach dem Glühen**) unverändert. B. *In Salzsäure unter CO_2-Entwicklung löslich: Bergblau.* Bestätigung: a) Cuprianminreaktion: b, c) durch bekannte Cu-Mikro-Krystallfällungen: d) CO_2-Nachweis wie bei Bleiweiß[5]): e) Schwärzung beim Glühen. C. *Die Farbe löst sich in Essigsäure ohne Gasentwicklung: Bremer Blau.* Bestätigung: Durch Cu-Nachweise wie unter I B: z. B. I B, e. D. *Die Farbe wird durch Salzsäure nicht verändert: Kobalt- oder Smalteblau.* Die Farbe wird mit Salzsäure behandelt, der Rückstand mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und zur Trockne gedampft (was, wenn nötig, wiederholt wird). Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen. Nach positiver[6]) Reaktion mit NH_4-Mercurirhodanid*) kocht man ein Farbstückchen auf einem Objektträger mit Salzsäure (1:1): a) *Die Farbe wird angegriffen:* Lösung, die wie oben Co''-positiv

[1]) A. Schmidt, Ztschrft. f. techn. Phys. **13**, 144 (1932). — [2]) Mikrochemie **18**, 18 (1935); vergl. diese Ztschrft. **107**, 281 (1936). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 831 (1935); vergl. diese Ztschrft. **108**, 41 (1937). — [4]) Mikrochemie **17**, 344 (1935). — *) Abb. im Original. — **) Hier und später auf Porzellanscherben. — [5]) S. Augusti, Mikrochemie **17**, 1 (1935); vergl. diese Ztschrft. **105**, 434 (1936). — [6]) Wenn negativ, kann Indigo vorliegen: Unter dem Mikroskop zeigt die Farbe keine gesonderten Teilchen, sondern ist im Öl gelöst.

ist; der Rückstand (SiO_2) wird mit Phosphorsalzperle geprüft: *Smalteblau.* b) *Nicht angegriffen: Kobaltblau* (enthält keine Kieselsäure).

II. Grüne Farben. Ein kleines Farbstückchen wird auf dem Objektträger mit 1—2 Tropfen verdünnter Salzsäure behandelt. Man erwärmt schwach wie unter I. 1. *Löst sich in Salzsäure unter CO_2-Entwicklung: Berggrün.* Bestätigung wie I B.

2. *Löst sich in Salzsäure unter Essigsäureentwicklung: Schweinfurter Grün.* Bestätigung a) wie I B, a—c; b) ein winziges Farbstückchen wird auf einem kleinen Porzellanscherben mit 1 Tropfen Natronlauge behandelt; die Substanz wird blau und färbt sich beim Erwärmen gelb, dann rot. c) Knoblauchgeruch und brauner Rückstand beim Glühen.

3. *In HCl ohne Gasentwicklung löslich:* A. *Bläuung durch NH_4OH: Bremer Grün* oder *Scheeles Grün.* Man behandelt ein winziges Farbstückchen auf kleinem Porzellanscherben mit 1 Tropfen Natronlauge: a) Unlöslich: Schwärzung in der Wärme: *Bremer Grün.* Bestätigung: Nach Glühen Schwärzung. b) Bläuung; in der Wärme gelb, dann rot: *Scheeles Grün.* Bestätigung: Wie II, I c. In a) und b) wird $Cu^{\cdot\cdot}$ wie oben nachgewiesen. B. *NH_4OH bewirkt keine Färbung: Kobaltgrün.* Bestätigung: a) Der Trockenrückstand der ammoniakalischen Lösung wird mit 1 Tropfen Essigsäure aufgenommen und der Kaliumkobaltinitrit-Reaktion unterzogen*). b) Glühbeständig. c) Wasserunlöslich.

4. *Löst sich zum Teil in HCl: Grüne Erde.* Bestätigung: a) Wie I, 1. b) Nach Glühen braunrot. c) Unlöslich in NaOH. Bei *negativen* Fe-Reaktionen können *gemischte Chromgrüne* vorliegen. Dann erhält man mit Salzsäure eine gelbe Lösung (Chromgelbreaktionen!) und einen blauen Rückstand (Preußischblau-Reaktionen!).

5. *In Salzsäure fast unlöslich: Chromgrün.* Bestätigung: a) Man trocknet die mit verdünnter Salzsäure behandelte Probe ein und versetzt den Rückstand mit 1—2 Tropfen konz. Salzsäure: Langsam bildet sich eine grüne Lösung. b) Chromatschmelze, mit der c) die Strychnin-Schwefelsäureprobe von S. Augusti[1]) angestellt wird. (Tabelle im Original.)

Über den Nachweis kleinster Kobalt- und Nickelmengen im Glas berichten W. Geilmann und O. Meyer-Hoissen[2]). Sie finden für den Kobaltnachweis als $Co[Hg(CNS)_4]$[3]) eine Erfassungsgrenze von etwa 0,1 γ Co, für den Phosphorsalz-, bezw. Boraxperlennachweis eine solche von 5, bezw. 1 γ Co. Durch Elektrolyse von 1 Tropfen des HF-Aufschlusses wird das Kobalt an der Kathode angereichert und diese nachher wie oben geprüft. 0,1 γ Co kann man neben der 5000fachen Fe-Menge sicher erkennen. Nickel ist durch Zusatz von Dicyandiamidinsulfat und Zentrifugieren, Cu als CuS zu entfernen. Bei hohem Zn-Gehalt wird Co nach Zusatz von $MnSO_4$ und Oxydation zu $Mn(OH)_4$ mit ausgefällt, gelöst und elektrolysiert. Grenzverhältnis

*) Skizze im Original. — [1]) Mikrochemie **17**, 17 (1935); vergl. diese Ztschrft **104**, 290 (1936). — [2]) Glastechn. Ber. **12**, 302 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2714 (1935). — [3]) Siehe H. Behrens und P. D. C. Kley, Mikrochemische Analyse, 4. Aufl., S. 75 (1921).

Co:Zn = 1:2000000. *Nickel* wird durch Elektrolyse angereichert und mit *Diacetyldioxim*, noch schärfer mit *Cyclohexandion-dioxim* nachgewiesen. Zn wird zweckmäßig als Sulfid entfernt.

Dieselben Verfasser[1]) führen Bestimmung und Nachweis des Goldes im Glas folgendermaßen aus: 1. *Quantitativ:* 1 *g* des feingepulverten Glases wird mit 5 *g* eines Gemisches aus gleichen Teilen Bleiacetat, K-Na-Carbonat und gepulvertem Boraxglas in der Achatschale verrieben und in einem Rosetiegel, mit 1 *g* Flußmittel überschichtet, in der Gebläseflamme 10 min erhitzt. Das sorgfältig entschlackte Bleikorn wird im Gebläse unter Luftzutritt oxydiert. Die Au-Menge wird durch vollständiges Abtreiben und Ausmessen des Goldkorns oder colorimetrisch bestimmt. Zur colorimetrischen Bestimmung, die für 10—100 γ Au auf einige γ genau ist, wird das erhaltene Aurichlorid mit einer Lösung von 0,1 *g o-Tolidin* in 100 *ccm* 0,1 n-Salzsäure aufgenommen. 2. *Zum qualitativen Au-, Pt- oder Ag-Nachweis* eignet sich das *mikrodokimastische Verfahren*, wozu nur wenige *mg* edelmetallhaltigen Glases nötig sind. P. Haas.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Von

P. Haas.

Mikro-Elementaranalyse. Die Mikro-C-H-Bestimmung von M. O. Korschun und N. E. Hilmann[2]) ist apparativ und technisch eine so geringfügige Modifikation der von A. Friedrich[3]) ausgearbeiteten Methodik, daß hier nur die Unterschiede angeführt werden sollen. Vor dem Eintritt in den Druckregler passiert der O_2-Strom eine Absorptionsflasche mit $CaCl_2$-Füllung. Der 1. Schenkel des U-Rohrs ist mit Ätznatron gefüllt. Das Verbrennungsrohr ist, vom Schnabel angefangen, folgendermaßen gefüllt: 2× 10 *mm* Tressensilber, 25 *mm* gekörntes Bleidioxyd, 5 *mm* Bremspfropf, bewegliches Pt-Schiffchen (35 *mm* lang), mit einem Gemisch von CuO und $PbCrO_4$ gefüllt, Friedrichsche Pt-Drahtrolle 100 *mm*. Kein Abstand zwischen Langbrenner und Granate. Das Friedrichsche Substanzröhrchen[1]) ist aus Quarz. Ferner werden Friedrichsche Absorptionsröhrchen Type II (ohne Stopfensicherung) benutzt. CO_2-Absorptionsmittel ist Ätznatron statt Askarit. Die Verbindungsschläuche werden vor dem Tränken mit Vaselin 2mal mit konzentrierter Lauge gekocht. *Änderungen bei der Verbrennung:* Beim 20—30 min langen Ausglühen im O_2-Strom sind die Absorptionsapparate angeschlossen. Nachher verschließt man den letzten Hahn des NaOH-Rohrs und wartet, bis die Niveaudifferenz im Druckregler

[1]) Glastechn. Ber. **13**, 86 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3972 (1935). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 414 (1935). Im russischen Titel lautet der Name „Helman". — [3]) Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse, S. 16—54 (1933). Mikrochemie **10**, 329 (1931/32). — [4]) a. a. O. und Ztschrft. f. angew. Chem. **45**, 476 (1932); vergl. diese Ztschrft. **89**, 300 (1932).

10—15 *mm* beträgt. Dann schließt man den 2. Hahn und nimmt das Röhrchen ab, ebenso das $CaCl_2$-Röhrchen. Sie werden erst 15—20 min vom Auslassen des Druckes an[1]) gewogen. Man glüht bei der eigentlichen Bestimmung 15 min nach. 1 Leerversuch und 4 Verbrennungen dauern 6 Stunden. Genauigkeit 0,05—0,25% absolut. (Zeichnungen und Tabellen im Original.)

H. C. Gull[2]) sucht die Fehlerquellen[3]) bei der Messung des beim Mikro-Dumas-Verfahren erhaltenen N_2-Volumens dadurch auszuschalten, daß er den Stickstoff wägt: In den Behälter oberhalb des Azotometerhahns ist eine Düse eingeschmolzen. Vor Beginn der Analyse wird der Behälter mit N_2-gesättigtem destillierten Wasser[4]) gefüllt; aus dem Oberteil des Azotometers, dem Hahn und der Düse ist die Luft sorgfältig zu entfernen. Das Gasvolumen wird in einem Kölbchen von 7 *ccm* Gesamtvolumen abgemessen. Ein zentral angebrachter Hals A ist an der Spitze mit möglichst flachem Ende zugeschmolzen und trägt eine Millimeterteilung. An einem Seitenhals B gleichen Durchmessers ist eine Ringmarke in der Höhe des zugeschmolzenen Endes von A angebracht. Da das obere Ende plangeschliffen ist, läßt sich der Kolben ohne Wasseraustritt umkehren. Nach der Verbrennung wird das mit Wasser (s. o.) gefüllte Kölbchen umgekehrt über die Düse des Azotometers gestülpt. Durch Heben der Birne und Öffnen des Azotometerhahns wird der Stickstoff in das Kölbchen gedrückt; es wird abgenommen und umgekippt, so daß die Gasblase in die Spitze von A steigt. Ins Kölbchen eingedrungene Laugespuren werden durch einen Wasserstrom[4]) verdrängt; dieser tritt durch eine Capillare ein, die in B luftblasenfrei eingeführt wird. Das Kölbchen wird dann, mit A nach abwärts, in Wasser bekannter Temperatur getaucht und der Wasserspiegel in B zur Marke aufgefüllt. Das Kölbchen wird aus dem Bad gehoben, abgetrocknet und auf 1 *mg* genau gewogen. (Eine ebensolche Wägung mit Wasser allein geht dem Versuch voran). Aus der Differenz läßt sich das N_2-Volumen berechnen; man bringt Korrekturen an für die Wasserdampfspannung, für den Niveauunterschied in A und B sowie für das Gewicht des Stickstoffs.

Die konduktometrische Arsentitration von G. Jander und J. Harms[5]) ist auch auf organische Verbindungen anwendbar. Beispiele: Titration von 0,01 *mg* Salvarsan-Na, 5×10^{-6} n-Lösungen von Phenylarsinoxyd (bis zu $0{,}2 \times 10^{-3}$ *mg* As), Diphenylarsenigsäure und Derivaten.

Die mikrovolumetrische Schwefel- und Chlorbestimmung in organischen Verbindungen mit Hilfe einer Probierwaage (Empf. 0,01 *mg*), nach D. W. Cowie und D. T. Gibson[6]), ist eine Weiterbildung der mikrovolumetrischen Schwefelbestimmung von F. Pregl[7]). Die Verbrennungsgase werden in gestellter Lauge aufgefangen. Nach

[1]) Durch die Stopfen wird nachher Luft durchgeblasen. — [2]) Analyst **60**, 401 (1935). — [3]) Siehe F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 94 (1930). — [4]) Es dient auch zur Füllung und Spülung des Wägekölbchens. — [5]) Angew. Chem. **48**, 267 (1935); vergl. diese Ztschrft. **107**, 288 (1936). — [6]) Analyst **59**, 388 (1934). — [7]) Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 163 (1930).

Bestimmung der Gesamtacidität wird die Lösung eingeengt und der Halogengehalt nach Volhard bestimmt. Mit 4—6 *mg* Substanz dauert die Analyse 3—4 Stunden. *Apparatur:* (Skizze im Original). In die Glocke des Pregl-Druckreglers ist am Unterrand ein Schnabel zur Zerkleinerung der Blasen eingebogen. Der Ansatz trägt einen Hahn I.

Zwischen den Pt-Sternen im Pregl-Spiralrohr liegt ein kurzes, mit Pt-Draht bewickeltes Quarzstück. Zwischen der nur mit Wasser befeuchteten Spirale und dem Rohrschnabel bleibt ein freier Raum. Der bewegliche Brenner wird durch ein Gewinde vorgetrieben. Über das Rohrende paßt der waagerechte, kürzere Schenkel eines stumpfwinkligen Schutzrohrs, das mit einem Wassertropfen gedichtet wird; der längere Schenkel enthält eine Spirale und ist ebenso wie der Fraktionierkolben (mit gestutztem, aufwärts gerichteten Ableitungsrohr), in den er reicht, mit 5 *ccm* 0,02 n-Na_2CO_3-Lösung befeuchtet. *Die Verbrennung* der im Hartglasröhrchen nach A. Friedrich[1]) eingeführten Substanz wird genau nach Pregl ausgeführt (3,5 *ccm* O_2/min). Nach beendeter Verbrennung wird I geschlossen und das Schutzrohr abgenommen. Es wird mit 20 *ccm* destilliertem Wasser aus einer feincapillaren Spritzflasche in die Vorlage ausgespült, das Verbrennungsrohr mit weiteren 15 *ccm* ebenfalls. Die vereinigten Flüssigkeiten werden mit 1 Tropfen Perhydrol[2]) versetzt, der Kolben wird 10 min stehen gelassen. Dann kocht man 2 min kräftig und kühlt, setzt 1 Tropfen (= 0,03 *ccm*) eines Gemisches von Methylenblau- und Methylrotlösung zu und titriert mit 0,01 n-Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Grünfärbung. Man erhitzt wieder zum Sieden, kühlt ab, setzt weitere gestellte Säure zu, bis 1 Tropfen davon einen Umschlag von lebhaftem Grün in deutliches Violett hervorruft. Die in einem 100 *ccm*-Quarzdestillationskolben enthaltene Lösung wird dann auf dem Wasserbad unter Überleiten eines filtrierten Luftstroms über den Flüssigkeitsspiegel etwa 1 Stde. erhitzt. Nun titriert man mit $AgNO_3$-Lösung (1 *ccm* = 0,5 *mg* Cl), bis man keine weitere Trübung beobachtet[3]), filtriert und titriert mit Rhodanidlösung zurück (Tabelle im Original).

D. T. Gibson und T. H. Caulfield[4]) verbessern diese Methode. 1. Das Rohr wird elektrisch auf 400° geheizt. 2. Der Verbrennungskontakt besteht aus einer Pt-Rh-Netzrolle. 3. Am Verbrennungsrohr ist ein 50 *ccm*-Destillierkolben befestigt, dessen bogenförmiger Seitenarm in seiner Mitte zur Kugel aufgeblasen ist. 4. Vor allem wird zur *einfachen acidimetrischen Halogentitration Mercurioxycyanid* nach F. Vieböck[5]) verwendet. Vor dem Ansetzen des Kolbens wird ein Schiffchen mit etwa 8 *mg* $NaHCO_3$ hineingestellt. Das Bicarbonat wird in 1 *ccm* Wasser gelöst und die Lösung mit 0,04 *ccm* Perhydrol versetzt. Diese Lösung wird in die Spirale[6]) aufgesaugt. Dann dreht man den Kolben so, daß der Seitenarm waagerecht steht und pipettiert in diesen 0,04 *ccm* Perhydrol

[1]) a. a. O. — [2]) Siehe auch F. Vieböck, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **65**, 586 (1932); vergl. diese Ztschrft. **96**, 308 (1934); **99**, 156 (1934). — [3]) Bei großem Ag-Überschuß leicht zu hohe Werte. — [4]) Analyst **60**, 522 (1935). — [5]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **65**, 493 (1932); vergl. diese Ztschrft. **99**, 156 (1934). — [6]) Im Original „Perlen".

und 0,20 *ccm* 0,01 n-Lauge (als pulsierender Verschluß dienend). Nach der Verbrennung werden die Oxydationsprodukte in den Kolben gespült; *die Gesamtacidität* wird w. o. ermittelt. Nun engt man die Lösung auf 2—3 *ccm* ein, setzt 10 *ccm* gesättigte Hg(OH)(CN)-Lösung zu und bestimmt den *Halogengehalt* durch Titration mit 0,01 n-Schwefelsäure. Differenz = Schwefel. Mit *Bromverbindungen* erzielt man gleich gute Resultate für Schwefel und Halogen.

Dieselben Verfasser schlagen folgendes Verfahren zur volumetrischen S-Bestimmung[1]) in N-haltigen organischen Stoffen vor: Verbrannt wird in einem gewöhnlichen, auf 400° erwärmten Preglrohr am Pt-Rh-Kontakt (s. o.), unter Vorschaltung eines „Vorkatalysators" aus Pt-Folie, der auf 500—600° erhitzt wird. Die Spirale[2]) ist nur mit destilliertem Wasser befeuchtet. Die Verbrennungsprodukte werden in eine Vorlage gespült und mit 0,01 n-Lauge neutralisiert. Das Sulfat wird in heißer, neutraler Lösung durch Zutropfen von 0,01 n-$BaCl_2$-Lösung gefällt. Der $BaCl_2$-Überschuß wird mit K_2CrO_4-Lösung gefällt, die vereinigten Sulfat- und Chromatfällungen werden mit Emichfilterstäbchen abfiltriert und gewaschen. Das Filterstäbchen wird dann abgespült und in verdünnter Salzsäure gekocht, die Lösung abgekühlt, mit KJ versetzt und das freigemachte Jod mit 0,01 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung titriert. Die Bestimmung dauert weniger als 2 Stunden. P. Haas.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

O. Frhr. v. Lupin.

Über die Bestimmung von Ammoniak und Harnstoff-Stickstoff berichten J. Y. Yee und R. O. E. Davis[3]). Seitdem E. K. Marshall[4]) seine klinischen Methoden zur Bestimmung des Harnstoffs in Urin und Blut mittels Urease veröffentlicht hat, ist eine größere Zahl von Änderungen vorgenommen worden, da sehr hohe Eigenfärbungen der untersuchten Substanzen eine direkte colorimetrische Bestimmung zuweilen unmöglich machen.

Yee und Davis bestimmen das Ammoniak durch Destillation mit einer alkoholischen Lösung von Alkali unter vermindertem Druck bei 40° C in Verbindung mit Durchlüftung. Die Temperatur von 40° ist sehr günstig für die Wirkung der Urease.

In das Reaktionsgefäß von 100 *ccm* Inhalt gibt man ungefähr 5 *ccm* der Harnstofflösung oder 50 *mg* feste Substanz, in 5 *ccm* Wasser gelöst. An das Reaktionsgefäß schließt sich ein Absorptionsgefäß an von etwa 400 *ccm* Inhalt, welches die benötigte 0,1 n-Schwefelsäure enthält. Eine Fritteplatte sorgt für gute Verteilung des überdestillierenden Ammoniaks. Man fügt nun 0,1 *g* Urease-Pulver (Arlco-Urease) zu und läßt bei 40° reagieren. Die angesaugte Luft wird mit verdünnter Schwefelsäure von Ammoniak befreit. Nach 15 min öffnet man den Quetschhahn am Ende der Apparatur ein wenig, um Unterdruck zu erzeugen, und läßt 20 *ccm*

[1]) Angaben über neuere Arbeiten im Original. — [2]) Im Original „Perlen". — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 259 (1935). — [4]) Journ. of Biol. Chem. **14**, 283 (1913); **15**, 487 (1914).

einer alkalischen Methylalkohol-Lösung einfließen (4 *g* NaOH und 5 *ccm* Caprylalkohol in 1000 *ccm* Methylalkohol). Alkohol und Ammoniak destillieren über. Die überschüssige Schwefelsäure wird titriert. Diese modifizierte Methode liefert sehr gute Resultate, was an Hand von besonders gereinigten Produkten mehrmals festgestellt worden ist

Kleine Mengen Schwermetallsalze können eine verhältnismäßig große Menge Enzym unwirksam machen. Quecksilber- und Silber-Ion haben ungefähr die gleiche toxische Wirkung, während diejenige des Kupfer-Ions etwas geringer ist. Bei Anwesenheit dieser Metalle muß man zweckmäßig etwas mehr Enzym nehmen, oder die Urease muß eine längere Reaktionszeit haben. Einige Tabellen geben darüber Auskunft. Bei z. B. 0,20 *mg* Hg (als $HgCl_2$) muß man 0,15 *g* Enzym nehmen, um allen Harnstoff zu zersetzen. Bei 0,10 *g* Enzym werden nur 12,2% aufgespalten. Bei 0,15 *mg* Hg (als $HgCl_2$) genügt eine Reaktionszeit von 30 min, um 99,7% aufzuspalten (bei 15 min nur 22,0%).

Die Aktivität des Enzyms verändert sich sehr leicht. Luftfeuchtigkeit hat z. B. einen ungünstigen Einfluß. Auch Präparate, die in offenen Flaschen gestanden haben, zeigen auffällig geringe Wirksamkeit.

O. Frhr. v. Lupin.

Über eine quantitative Bestimmung von Adenin bei Gegenwart von Guanin berichtet E. Jorpes[1]). Bei Zugabe von Kaliumpermanganat zu einer heißen angesäuerten Lösung werden Guanin und Xanthin vollständig zerstört, während Adenin intakt bleibt. Guanin und Adenin lassen sich daher bei Abwesenheit von Oxypurinen durch Bestimmung des Gesamtstickstoffs vor und nach Behandlung mit heißem Kaliumpermanganat nebeneinander bestimmen. Die Purinbasen werden durch Kupfersulfat und Natriumbisulfit ausgefällt. Zur Bestimmung sind 15—20 *mg* der einzelnen Purinbasen notwendig. Nach dieser Methode lassen sich Guanin und Adenin in 2 *g* Hefenucleinsäure quantitativ bestimmen.

O. Frhr. v. Lupin.

Zur Tryptophanreaktion teilen S. Winkler und S. Petersen[2]) in einer Arbeit über Tryptophanreaktion und Nachweis des Heteroauxins mit, daß die abgeänderte Reaktion nach Adamkiewicz-Hopkins[3]) — Rotviolettfärbung mit konz. Schwefelsäure + Glyoxylsäure + Kupfersulfat — auch mit Indolylessigsäure positiv ausfällt. Beim Tryptophan ist die Farbe nur in schwacher Konzentration violett, in stärkerer blauviolett. Für die maximale Farbintensität sind etwa 2 Mol. Kupfer und 1 Mol. Glyoxylsäure auf 1 Mol. Indolylessigsäure erforderlich. Wie beim Tryptophan stören bei der Indolylessigsäure starke Oxydationsmittel die Reaktion. Reduktionsmittel (SO_2, H.COOH) sind ohne Einfluß. Die Nachweisgrenze liegt bei 3 γ je *ccm*. Die Farbreaktion eignet sich auch zur quantitativen Bestimmung, da das Beersche Gesetz erfüllt ist. Tryptophan gibt zum Unterschied von Indolylessigsäure die $Fe^{\cdots}$-

[1]) Biochemical Journ. **28**, 2097 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3170 (1935). — [2]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **231**, 210 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3170 (1935). — [3]) S. Winkler, Ztschrft. f. physiol. Chem. **228**, 50 (1934); vergl. diese Ztschrft. **105**, 302 (1936).

Reaktion nicht. Indol gibt bei der abgeänderten Reaktion nach Adamkiewicz-Hopkins eine gelbrote, Skatol eine dunkelrote Färbung.
O. Frhr. v. Lupin.

Über die Zeitabhängigkeit der Farbintensiät der Jaffé-Folinschen Reaktion auf Kreatinin[1]) **und ihre Bedeutung für die quantitative Bestimmung des Kreatinins** berichtet A. Luszcak[2]). Die durch Entfärbung mit Kaliumpermanganat nicht ganz zu beseitigende Eigenfärbung der Reaktionslösung kann durch Verwendung von Gegenküvetten ohne Pikrinsäurezusatz, bezw. des Pulfrichphotometers mit Spektralfilter S 53 und empirisch ermittelter Eichkurve unter gleichzeitiger Ausschaltung der Kaliumdichromat-Vergleichslösung ausgeschaltet werden. Der durch das Abbleichen der Lösung infolge des Übergangs in Kreatin bedingte Fehler wird durch Ermittlung zweier Extinktionskoeffizienten bei gleicher Temperatur innerhalb 10—200 min und graphischer Auswertung behoben. Die beim Aufarbeiten von Fleischextrakt und Suppenkonserven vorhandenen Kochsalzmengen beeinflussen die Extinktion nicht. O. Frhr. v. Lupin.

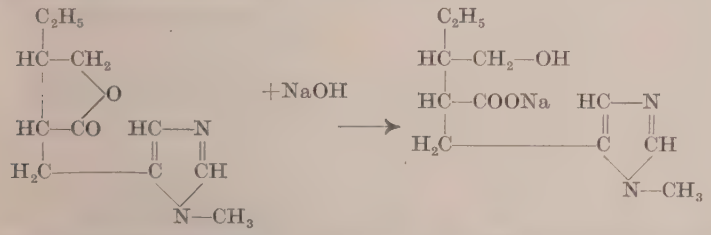
Über die Bestimmung von Sulfhydryl- und Disulfidgruppen der Proteine berichten A. E. Mirsky und M. L. Anson[3]). In einem koagulierten, nicht hydrolysierten Protein ist die Menge der SH- und SS-Gruppen äquivalent den Mengen Cystin (I) und Cystein (II), die in dem hydrolysierten Produkt gefunden werden. In nativen Proteinen kann nur ein kleiner Teil dieser Gruppe erfaßt werden. Zur Bestimmung der Sulfhydrylgruppen in nicht hydrolysiertem Protein werden eine direkte und eine indirekte Methode beschrieben. Bei dem direkten Verfahren werden die SH-Gruppen durch I oxydiert, wobei I zu II reduziert wird, und die Zahl der oxydierten Protein-SH-Gruppen wird ermittelt durch Bestimmung der entstandenen II-Menge. I oxydiert sämtliche SH-Gruppen, jedoch keine anderen Gruppen des Proteins. Bei dem indirekten Verfahren werden sämtliche SH-Gruppen durch Behandlung mit oxydierenden Agenzien oder mit Jodacetat eliminiert, das Reagens wird entfernt. Das Protein wird sodann hydrolysiert, der Gesamt-II-Gehalt bestimmt und verglichen mit dem II-Gehalt des unbehandelten Proteins. Der Unterschied im II-Gehalt entspricht der Zahl SH-Gruppen, die mit dem Reagens reagiert haben. An Stelle der Bestimmung des II-Gehaltes in Hydrolysaten kann die Bestimmung der SH-Gruppen in nicht hydrolysiertem behandelten und unbehandelten Protein durch Reaktion mit I vorgenommen werden. Die Zahl der SS-Gruppen in nichthydrolysiertem Protein wird ermittelt durch die Zunahme der SH-Gruppen, die bewirkt wird durch Reduktion der SS-Gruppen zu SH mit Thioglykolsäure. Die I- und II-Gehalte der Proteinhydrolysate werden colorimetrisch bestimmt mittels der Reaktion mit Phosphorwolframsäure (III). II, nicht aber I, gibt in Abwesenheit von Sulfit

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **26**, 121 (1887); **55**, 509 (1916). — [2]) Abh. Gesamtgebiete Hyg. Heft 17, 27 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3170 (1935). — [3]) Journ. gen. Physiol. **18**, 307 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3696 (1935).

mit III eine blaue Färbung; I gibt die blaue Farbreaktion nur in Gegenwart von Sulfit, das I zur Hälfte zu II reduziert. Es wird darum erst der II-Gehalt in Abwesenheit von Sulfit bestimmt, dann zur Ermittlung von I und II das gesamte II zu I oxydiert und die Bestimmung in Gegenwart von Sulfit ausgeführt. Nach diesen Verfahren wurde der SH- und SS-Gehalt verschiedener Proteine bestimmt. O. Frhr. v. Lupin.

Eine neue Methode zur Bestimmung des Pilocarpins und seiner Salze gibt J. A. Sanchez[1]) an. Das Pilocarpin kommt in den Blättern von Pilocarpus pinnatifolius, Rutaceae, vor und hat die Bruttoformel $C_{11}H_{16}N_2O_2$. Es schmilzt bei 34° und bildet mit Salzsäure und Salpetersäure gut krystallisierende Salze.

Die zu beschreibende Methode beruht auf der Tatsache, daß das Pilocarpin beim Erhitzen mit Natron- oder Kalilauge in ein Salz der Pilocarpinsäure übergeführt wird.



Die alkoholisch-wäßrigen Lösungen des Pilocarpins sind gegen Phenolphthalein indifferent, während die Pilocarpinsäure als eine basische Säure mit diesem Indikator titriert werden kann.

1 *ccm* 0,1 n-Natronlauge entspricht 0,0208 *g* Pilocarpin.

Bestimmung der freien Base. Angewendet wird nicht mehr als 0,05 *g* Pilocarpin in 10 *ccm* einer Lösung in verdünntem Alkohol (2:1). Man fügt 10 *ccm* 0,1 n-Natronlauge und 2%ige Phenolphthaleinlösung zu und erhitzt das Ganze für 5 min auf dem Wasserbad. Nach dem Abkühlen fügt man 5 *ccm* 95%igen Alkohol zu und titriert mit 0,1 n-Schwefelsäure, bis die Lösung farblos ist. Die Differenz zwischen angewendeter und verbrauchter Menge 0,1 n-Natronlauge, mal 0,0208, ergibt die Menge Pilocarpin.

Bestimmung der Salze des Pilocarpins. Man stellt sich eine 0,5%ige Lösung vom salzsauren, bezw. salpetersauren Pilocarpin her und verwendet 10 *ccm*, fügt Phenolphthaleinlösung zu und neutralisiert mit 0,1 n-Natronlauge. Dann verfährt man wie bei der Bestimmung des freien Pilocarpins.

1 *ccm* 0,1 n-Natronlauge entspricht 0,02445 *g* Pilocarpinchlorhydrat und 0,0271 Nitrat. O. Frhr. v. Lupin.

[1]) Ann. Chim. anal. appl. **17**, 122 (1935).

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Fresenius. P. Haas. W. Dehio.

Literatur. Ernst Merres-Wilhelm Coermann, Die deutsche Lebensmittelgesetzgebung. 396 Seiten. Verlag von Emil Roth, Gießen 1936. Preis geb. RM 9.50.

Die deutsche Lebensmittelgesetzgebung ist in den letzten Jahren wesentlich ausgebaut worden. Sie hat deshalb mancherlei Änderung der maßgebenden Bestimmungen erfahren. Um so wichtiger ist es, daß nun ein Buch vorliegt, das, von zwei trefflichen Kennern dieses Gebietes bearbeitet, eine dem gegenwärtigen Stand entsprechende Darstellung der Lebensmittelgesetzgebung gibt.

Der Wert des Buches wird dadurch wesentlich erhöht, daß beabsichtigt ist, durch Nachträge hinsichtlich der zu erwartenden weiteren Regelung den Benutzer des Buches auf dem laufenden zu halten.

R. Fresenius.

Mikrochemische Untersuchung von Lebensmitteln. P. Rây und M. K. Bose[1]) wenden ihr Chinaldinsäurereagens auch auf die Zn-Bestimmung in Gemüse und Obst an.

Glycerin in vergorenen Getränken wird von L. de Prado[2]), wie folgt, mikroanalytisch bestimmt: 1 *ccm* der Probe wird mit 0,5 *ccm* 44,8%iger Kalilauge, 0,5 *ccm* 44,4%iger $CaCl_2$-Lösung und 1 *ccm* 10%iger $CuSO_4$-Lösung unter Umschütteln versetzt. Nach 10—20 Minuten setzt man 12 *ccm* 96%igen Alkohol zu. Man läßt wenigstens 1 Stde. stehen, zentrifugiert und versetzt in einem graduierten Reagensglas 7,5 *ccm* der klaren Flüssigkeit mit 0,5 *ccm* Kalilauge; dann stellt man auf ½ Stde. ins Wasserbad. Nach dem Erkalten fügt man 2 *ccm* 10%ige Schwefelsäure und 15 *ccm* Bromwasser zu, stellt das Reagensglas für ½ Stde. ins Wasserbad. vertreibt den Bromüberschuß mit Luft, läßt erkalten und füllt auf 20 *ccm* auf. (Ebenso geht man mit verschiedenen Mengen einer 2%igen Glycerinlösung vor.) Man gibt nun zu allen Proben 1 *ccm* alkoholische Carbazollösung[3]) und, unter Kühlung, tropfenweise 3 *ccm* konz. Schwefelsäure. Nach 10 min langem Stehen im Eis erhitzt man 5 min im Wasserbad, läßt erkalten und colorimetriert.

Die Pyrrolbestimmung im Aufguß und Satz von geröstetem Kaffee nach F. Fromm[4]) wird im nächsten Heft in dem Abschnitt „Quantitative Bestimmung organischer Verbindungen" beschrieben.

Im „Special Report, Series No. 201" des Medical Research Council (Privy Council) schlägt C. O. Harvey[5]) als Ergebnis einer

[1]) Mikrochemie **17**, 11 (1935); vergl. diese Ztschrft. **105**, 42 (1936). — [2]) An. Farm. Bioquímica **5**, 98 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3487 (1935). — [3]) Ihre Konzentration richtet sich nach den erwarteten Glycerinwerten; s. im Original. — [4]) Mikrochemie **17**, 141 (1935). — [5]) H. M. Stationery Office, London (1935); nach dem Referat in Analyst **60**, 762 (1935).

kritischen Übersicht über Bestimmungsverfahren von Jod in Lebensmitteln, Futtermitteln und in biologischen Materialien eine Methode vor, die die Zerstörung und Extraktion der organischen Substanz, Jodextraktion und volumetrische Endbestimmung umfaßt. Titriert wird mit 0,002 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung aus Mikropipette oder -bürette. Lösliche Arrowrootstärke wird als geeignetster Indikator befunden und ihre Bereitung sowie die Darstellung jodfreien Kaliumhydroxyds beschrieben. Zur Oxydation des Jods zu Jodat wird Bromwasser benutzt. Tabellen mit Resultaten bei Milchpulver, Heu und Blut siehe im Original, wo auch Modifikationen dieses als Standardmethode für biologische Materialien vorgeschlagenen Verfahrens angegeben sind: Für Milch, Pflanzen- und Tiermaterial, z. B. Fischprodukte, sowie Öle und Fette, Trinkwasser, nitrathaltige Wässer, Salze und Material, das Sulfate und andere S-Verbindungen enthält.

C. Şumuleanu und G. Ghimicescu[1]) wenden ihre Methode der Borsäurebestimmung hauptsächlich auf die Untersuchung von Wein an.

Der Glycerinnachweis im Wein von P. Gaubert[2]) wird in dem Abschnitt „Qualitative Analyse organischer Verbindungen" behandelt, ebenso der Nachweis einer Verfälschung von Milchzucker durch Rohrzucker von M. Wagenaar[3]).

Die Jodzahlbestimmung in Ölen und Fetten von W. Ruziczka[4]) ist eine Mikroausführung der Methode von B. M. Margosches, W. Hinner und L. Friedmann[5]): Ein cylindrisches Gläschen (1 *cm* ⌀, 1,5 *cm* Höhe) wird bis zu etwa $^2/_3$ mit Öl oder Fett gefüllt und auf die Mikrowaage gebracht. Unterdessen sind gut schließende, trockene 50 *ccm*-Glasstöpselflaschen von etwa 4 *cm* Außendurchmesser sowie ein Gläschen mit sauber zugeschnittenen, splitterfreien Capillaren (etwa 32 × 1—1,5 *mm*) vorbereitet worden. Man wägt, taucht die Capillare mittels einer Pinzette vorsichtig ein, streift ab, wirft sie sofort in eine der Flaschen, wägt zurück — und so fort bei allen Fläschchen. Bei festen Fetten wird das Gläschen vor der Capillarenfüllung von der Waagschale entfernt. Die Capillare soll sofort waagerecht auf dem Flaschenboden liegen. Sind von einer Probe nur wenige *mg* vorhanden, so bringt man auf die Waagschale ein Mikroskopier-Deckgläschen, das man samt der leeren Capillare austariert. Nun wägt man die gefüllte, wieder auf das Deckglas gelegte Capillare, nach deren Einwurf wägt man den Substanzrest auf dem Deckglas zurück. Bei flüchtigen Stoffen werden Preglsche Einwagecapillaren verwendet. Einwagen 5—10 *mg*, bei

[1]) Bulet. Societ. de Chimie din România **15**, 79 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 476 (1934). [2]) Compt. rend. **201**, 1202 (1935). — [3]) Pharm. Weekbl. **70**, 1029 (1933). — [4]) Mikrochemie **17**, 215 (1935). — [5]) B. M. Margosches, Die chemische Analyse XXV (1927), Die Jodzahlschnellmethode und die Überjodzahl der Fette; vergl. diese Ztschrft. **71**, 312 (1927). Ztschrft. f. angew. Chem. **37**, 334 (1924); vergl. diese Ztschrft. **68**, 158 (1926); **72**, 66 (1927); B. M. Margosches und E. Neufeld, Chem. Ztg. **50**, 210 (1926); vergl. diese Ztschrft. **72**, 65, 185 (1927).

Ricinusöl und festen Fetten etwas höher, bei trocknenden Ölen eher niedriger.

Die eigentliche Bestimmung unterscheidet sich von den erwähnten Makromethoden, wie folgt: Die Lösung in Alkohol kann bei Fettsäuren und Ricinusöl ohne Erwärmen erfolgen. Öle löst man besser in Aceton[1]), schwenkt vorsichtig um und läßt vor der Bestimmung rund 15 min stehen. Trocknende Öle u. a. kann man in Äther-Aceton oder Amylalkohol — absolutem Äthylalkohol lösen[2]). Zu der in 1 *ccm* Lösungsmittel gelösten Substanz pipettiert man unter völlig gleichmäßigen Ausflußbedingungen 2 *ccm* der wie bei den Makromethoden (s. o.) bereiteten, säurefreien Jodlösung ein und fügt 20 *ccm* Wasser hinzu. Man titriert mit 0,05 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung aus einer in 0,01 *ccm* geteilten 10 *ccm*-Mikrobürette[3]). Sollte sich Jod abscheiden, so fügt man während der Titration vor dem Stärkezusatz noch wenige Tropfen $CHCl_3$ oder CCl_4 zu. Bei Ricinusöl und in manchen anderen Fällen ist ein zu großer Jodüberschuß zu vermeiden. Die Jodzahlen stimmen mit denen der Makromethode meist sehr gut überein (Tabelle im Original). P. Haas.

Über die Bestimmung kleiner Mengen schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff in geringen Luftmengen haben W. G. Gurewitsch und W. P. Wendt[4]) eingehende Versuche angestellt.

Die Chromatmethode gab wegen der Löslichkeit des Bariumchromats keine befriedigenden Werte, ebenso mußte die nephelometrische Messung des Bariumsulfats als für diese Zwecke ungeeignet verlassen werden. Als zweckentsprechend wurde nachstehende Methode festgestellt.

Zur Bindung und Oxydation der schwefligen Säure gibt man 5 *ccm* 0,2%iges Ammoniak in einen Kolben, leitet die zu untersuchende Luft ein und läßt den Kolben unter häufigem Umschwenken 30 min stehen. Dann spült man das Ammoniak restlos in ein Schälchen, dampft auf etwa 2 *ccm* ein, gibt 5 *ccm* Wasser zu und wiederholt das Eindampfen unter Zugabe von 1 Tropfen 1%iger Salpetersäure. Man bringt die Lösung in ein Meßkölbchen, füllt auf und bestimmt in 2 *ccm* Lösung die schweflige Säure in folgender Weise:

Man gibt in ein Reagensglas 8 *ccm* schwefelsäurefreien Alkohol und 2 *ccm* einer 10%igen wäßrigen Bleiacetatlösung, die man durch zweimaliges Filtrieren durch ein und dasselbe Doppelfilter vollkommen geklärt hat, sowie 2 *ccm* der zu untersuchenden Lösung. Nach energischem Umschütteln läßt man 10—12 min stehen; man kann dann die Bestimmung innerhalb von 2—3 Stdn. vornehmen, da die Trübung in dieser Zeit beständig bleibt. Die nephelometrische Messung gab genaue Resultate bis zu 0,25 γ SO_2 in 10 *ccm* Lösung.

[1]) B. M. Margosches, B. Krakowetz, F. Schnabel, F. Schönaich und Maria Böhm, Chem. Umschau, Fette, Öle, Wachse u. Harze **35**, 300 (1928). — [2]) R. Klatt, Chem. Umschau, Fette, Öle Wachse u. Harze **39**, 225 (1932); vergl. diese Ztschrft. **95**, 218 (1933). — [3]) Siehe E. Chargaff, Ztschrft. f. physiol. Chem. **199**, 221 (1931); vergl. diese Ztschrft. **101**, 233 (1935). — [4]) Journ. allgem. Chem. (russ.) **6**, 962 (1936).

Bei dieser Arbeitsweise werden von etwa vorhandenem Schwefelwasserstoff nur 3% oxydiert; diese kann man nachher in Abzug bringen.

Zur Bestimmung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff nebeneinander teilt man das vorgelegte Ammoniak in zwei gleiche Teile. In dem einen bestimmt man die schweflige Säure nach dem eben geschilderten Verfahren, zum anderen Teil gibt man Wasserstoffsuperoxyd hinzu, oxydiert so den Schwefelwasserstoff und bestimmt den Gesamtschwefel. Der vorhandene Schwefelwasserstoff errechnet sich aus der Differenz des Gesamt-Schwefels und des Sulfit-Schwefels, die mit 1,03 zu multiplizieren ist. Die Menge der schwefligen Säure erhält man, wenn man von dem gefundenen Wert $^3/_{100}$ des für H_2S erhaltenen, auf SO_2 umgerechneten Wertes abzieht.

Fälle, in denen der Gehalt an Schwefelwasserstoff den an schwefliger Säure bedeutend übersteigt, finden sich in der Praxis selten. In ihrer Arbeit liefern Gurewitsch und Wendt den Nachweis dafür, daß in Fällen, wo das Verhältnis $H_2S : SO_2$ kleiner als 3 ist, keine Korrektur nötig ist.

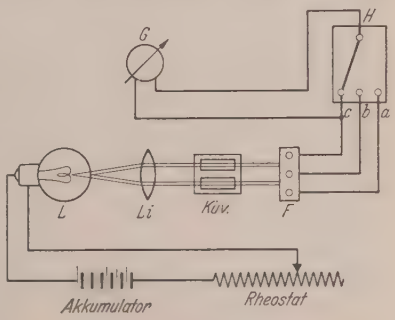


Abb. 10.

Die Verfasser beschreiben auch ein von ihnen konstruiertes photoelektrisches Nephelometer und eine Anleitung zur Herstellung eines Diagramms zur Berechnung der Gehalte. Die Apparatur (Abb. 10) ist in 2 Metallkästen untergebracht, die durch einen Tubus verbunden sind. In dem einen Kasten befindet sich eine elektrische Autolampe (L), die durch eine Vorrichtung nach allen Seiten hin verstellt werden kann, und schließlich die Linse (Li). Der zweite Kasten wird durch ein Photoelement (F) abgeschlossen. Als solches dient eine Selenplatte mit einer lichtempfindlichen Fläche von 10 *qcm*, die durch eine Furche in zwei gleiche Teile geteilt ist.

Jede Hälfte der Platte hat ihren Kontakt, während der dritte Kontakt, der für beide Hälften gemeinsam ist, von der eisernen Unterlage der Platte ausgeht. Für die Kontakte werden am Photoelement (F) drei Klemmen (a, b, c) angebracht; das Photoelement ist durch diese Kontakte mit einem Galvanometer (G) von einer Empfindlichkeit von $0{,}15 \cdot 10^{-6}$ bis $0{,}25 \cdot 10^{-6}$ Amp. und einer Skala von 0—100 verbunden. Die Lichtstärke der Lampe wird durch einen Rheostaten von 25 bis 30 Ω und 3—4 A. reguliert. Zur Bestimmung dient eine Doppelküvette: jede Küvette soll 10 *ccm* Flüssigkeit fassen.

Um den Apparat einzustellen, gibt man in jede Küvette eine alkoholisch-wäßrige Bleiacetatlösung und stellt den Hebel (H) auf a.

Durch Regulierung des Rheostaten bringt man die Lampe auf die halbe Leuchtkraft und stellt sie in eine solche Lage, daß der Zeiger am Galvanometer auf 0 steht, wo er auch bleiben muß, wenn man die Lampe auf volle Lichtstärke einstellt. Ist dieses erreicht, so läßt man die Lampe 10—15 min brennen und stellt H auf b, wobei der Zeiger am Galvanometer scharf nach rechts ausschlägt. Durch Regulierung der Lichtstärke stellt man den Zeiger am Galvanometer auf Teilstrich 100 oder nahe daran ein. In der Hebelstellung auf c ist das Galvanometer kurz geschlossen.

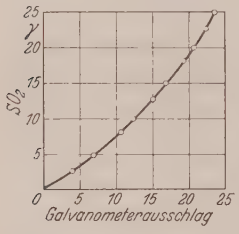


Abb. 11.

Zur Herstellung eines Diagramms bereitet man sich eine Reihe von Lösungen aus chemisch reinem Ammoniumsulfat, von denen je 2 *ccm* 2,5 bis 25 γ schwefliger Säure entsprechen, und aus diesen die Standardlösungen mit der alkoholisch-wäßrigen Bleiacetatlösung. Außerdem bereitet man sich eine Lösung, die alle Reagenzien mit Ausnahme des Ammoniumsulfats enthält. Durch Vergleich der Trübungen erhält man ein Diagramm, das dem in Abb. 11 wiedergegebenen entspricht. Bei einer Wiederholung des Versuchs darf die Galvanometeranzeige nicht mehr als um einen halben Teilstrich von dem zuerst erhaltenen Wert abweichen.

W. Dehio.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

H. Brückner. K. Fresenius.

Reinigungsmassen. Eingehende Studien über Reinigungsmassen und deren analytische Untersuchung haben vor einiger Zeit K. Bunte, H. Brückner, W. Ludewig und H. Runge[1]) veröffentlicht.

Aus dieser Arbeit sei vor allem auf folgende neue Untersuchungsmethoden hingewiesen.

I. *Bestimmung des Gehaltes an nicht gebundenem Wasser in frischen Reinigungsmassen auf kryohydratischem Wege.* Die zur Durchführung der Bestimmungen notwendige Apparatur setzt sich zusammen aus:

a) einem 300 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben mit Schliff, auf den ein 120 *cm* langer Luftkühler aufgesetzt wird,

b) einem Untersuchungsgefäß zur Bestimmung des Entmischungspunktes. Dieses besteht aus einem etwa 150 *mm* langen Reagensrohr von etwa 30 *mm* Durchmesser, auf das mittels eines Schliffes ein Verschlußstück aufgesetzt wird, das wiederum eine Führung für einen aus Nickeldraht bestehenden Rührer und mittels einer Schliffverbindung ein

[1]) Gas- u. Wasserfach **76**, 785 (1933).

in Zehntelgrade geteiltes Thermometer mit einer Einteilung von —10° bis +50° trägt. Das Reagensrohr wird mittels eines Korkringes zwecks besseren Wärmeschutzes in ein etwas weiteres Glasgefäß eingesetzt.

Zur Verwendung gelangt 95%iger i-Propylalkohol, dessen Entmischungstemperatur mit Petroleum bei 14,6° liegt. Von beiden Lösungsmitteln werden für die kryohydratischen Wasserbestimmungen je 5 *l* aufbewahrt.

Die Aufstellung der Eichkurve erfolgt durch Zugabe von 0,1, 0,2, 0,3 usw. *ccm* Wasser aus einer Mikrobürette zu 50 *ccm* eines Gemisches gleicher Volumina Alkohol und Petroleum und jeweilige Feststellung der Entmischungstemperatur, die bei Vergleichsbestimmungen auf 0,05° genau reproduziert werden kann. Es wird so eine Reihe von Entmischungstemperaturen erhalten, wobei die Temperaturen als Abscisse und die zugesetzten Mengen Wasser als Ordinate aufgetragen werden.

Durchführung der Methode: Je nach dem Wassergehalt werden 10—30 *g* der Masse genau eingewogen, mit 50 *ccm* Alkohol versetzt, 1 Stunde lang kräftig geschüttelt, durch ein trockenes Faltenfilter filtriert. 25 *ccm* des Filtrates werden im Entmischungsgefäß mit 25 *ccm* Petroleum versetzt; dann wird die Entmischungstemperatur bestimmt. Die für die einzelnen Massen erhaltenen Werte stellen die restliche grobe Feuchtigkeit (Nässe) der lufttrocknen Probe dar.

II. Direkte Bestimmung des Gesamtwassergehaltes. Je nach dem Wassergehalt erhitzt man 1—3 *g* der Reinigungsmasse in einem unglasierten Porzellanschiffchen in einem Quarzrohr im Stickstoffstrom mittels eines Schwanzbrenners langsam bis zur Dunkelrotglut des Rohres. Das abgespaltene Wasser wird mittels eines getrockneten Stickstoffstromes in ein Chlorcalciumrohr übergeführt und dessen Gewichtszunahme bestimmt.

III. Chemisch gebundenes Wasser. Der Gehalt an chemisch gebundenem Wasser ergibt sich als Differenz zwischen Gesamtwassergehalt und Restnässe der lufttrockenen Probe (kryohydratische Bestimmung bei Zimmertemperatur).

IV. Bestimmung des Gehaltes an Huminsäuren. 1 *g* der zu untersuchenden Masse wird mit 20 *ccm* 5%iger Natronlauge und 10 *ccm* Wasser in einem 300 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben 5 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Die Suspension wird auf genau 500 *ccm* verdünnt, durch ein trockenes Faltenfilter filtriert; zu 50 *ccm* der Lösung gibt man nach Versetzen mit 50 *ccm* 25%iger Schwefelsäure mindestens 20 *ccm* 0,01-n-Kaliumpermanganatlösung, erhitzt die Lösung schnell zum Sieden, wobei die Rosafärbung erhalten bleiben muß, und fügt darauf 20 *ccm* 0,01 n-Oxalsäurelösung zu. Innerhalb weniger Sekunden verschwindet die braune Färbung; anschließend wird mit Permanganat auf Rosa zurücktitriert.

Der je *g* Reinigungsmasse ermittelte Verbrauch an 0,01 n-Permanganatlösung in *ccm* stellt die Huminsäurezahl der Reinigungsmasse dar.

Die Huminsäurezahl ist gleich dem hundertsten Teil des Prozentgehalts der Masse an Huminsäuren.

Studien über die analytische Untersuchung von Reinigungsmassen hat kürzlich H. Brückner[1]) veröffentlicht. Zunächst wird eine neue Methode zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit der Schwefelwasserstoffabsorption von Gasreinigungsmasse angegeben, die sich bei mehrjähriger Anwendung bestens bewährt hat.

Das Prinzip dieser Methode ist folgendes: Eine bestimmte Probemenge Gasreinigungsmasse wird in einem abgeschlossenen Gefäß in Berührung mit einem abgemessenen Volumen Schwefelwasserstoff gebracht und der Verbrauch an Schwefelwasserstoff infolge seiner Bindung an das Eisenoxydhydrat als Druckabnahme manometrisch bestimmt.

Das hierfür verwendete Untersuchungsgerät ist in Abb. 12 schematisch dargestellt. Als Reaktionsgefäß dient ein Schliffkolben A von etwa 500 *ccm* Inhalt mit flachem Boden, der sich in einem Thermostaten G mit Rührer E befindet. Die Temperaturregelung erfolgt über ein Kontaktthermometer D mit elektrischer Heizung. Der Reaktionskolben steht über

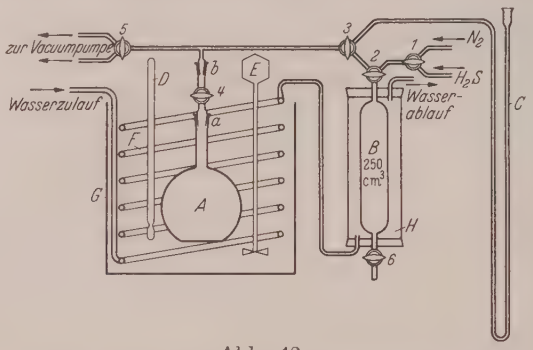


Abb. 12.

den Karlsruher Hahn 3 in Verbindung mit dem Manometer C und über den gleichartigen Hahn 2 mit einer Meßbürette B von 250 *ccm* Inhalt. Diese ist von einem Wassermantel H umgeben, der durch die Kupferrohrspirale F von etwa 3 *m* Länge mit temperiertem Wasser beschickt wird. Als Absperrflüssigkeit für D dient Quecksilber. Die Füllung der Bürette B erfolgt über den Hahn 1, das Ausspülen der Apparatur mit Stickstoff über den gleichen Hahn.

Für die Durchführung der Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit der Schwefelwasserstoffabsorption sowie des Gesamtaufnahmevermögens werden etwa 0,5—1 *g* der feingepulverten Masse in den Kolben A eingewogen und darin flach auf den Boden verteilt; der Kolben wird mit seinem Schliff an die Apparatur angesetzt und der Thermostat auf 20° eingestellt. Nunmehr pumpt man mit einer bei 5 angeschlossenen Pumpe (Ölkapselpumpe) die gesamte Apparatur bis zum Hahn 2 luftleer, schließt 5, füllt sie mit an Wasserdampf gesättigtem Stickstoff durch Öffnen des Hahnes 1 und wiederholt dieses Ausspülen mit Stickstoff

[1]) Brennstoffchemie **17**, 21 (1936).

4mal, um den Luftsauerstoff praktisch vollkommen zu entfernen. Daraufhin wird nochmals auf ein bestimmtes Vakuum, beispielsweise 700 *mm* Hg ausgepumpt, die Hähne 2, 4 und 5 werden geschlossen und die Bürette B wird mit 250 *ccm* Schwefelwasserstoff gefüllt. Durch Umstellen des Hahnes 2, Öffnen von 6 und Hochdrücken des Quecksilbers führt man das abgemessene Volumen Schwefelwasserstoff nach A über und stellt den Hahn 3 nach dem Manometer um. Vom Beginn des Einlassens des Schwefelwasserstoffs an wird der Manometerstand nach je 1, 2, 5 und 10 Minuten bestimmt. Die Gesamtdauer einer Bestimmung beträgt bei Massen mit hohem Reaktionsvermögen (Bauxitrückständen) etwa 30—60 Minuten, bei reaktionsträgeren, aber noch brauchbaren Massen (Raseneisenerzen) bis zu 240 Minuten. Die Eichung des Leervolumens erfolgt mit 250 *ccm* Stickstoff, die aus der Bürette B in der gleichen Weise nach A übergeführt werden.

Ein Beispiel soll die Art der Versuchsdurchführung näher erläutern:

Leerversuch: Ausgangsvakuum	690 *mm*
Nach Zugabe von 250 *ccm* N_2 (20°, 756 *mm*, feucht) . .	416 „
Druckanstieg	274 *mm*

250 *ccm* Stickstoff (20°, 756 *mm*, feucht) entsprechen einem Druckanstieg von 274 *mm*, 1 *mm* somit 0,913 *ccm*, bezw. 0,825 n *ccm* Gas.

Hauptversuch: Einwage 0,500 *g* lufttrockene Masse, angewendet 250 *ccm* Schwefelwasserstoff (20°, 756 *mm*, feucht). Ausgangsvakuum 690 *mm*, nach Zugabe des Schwefelwasserstoffs 416 *mm*.

Versuchsdauer Min	Abgelesenes Vakuum	H_2S absorbiert	
		mm	n *ccm*
1	468	52	41,9
2	481	65	53,6
3	488	72	59,4
4	492	76	62,7
5	496	80	66,0
10	503	87	71,7
25	516	100	82,5
45	526	110	90,7
90	533	117	96,5
120	535	119	98,2
150	535	119	98,2

Von je 0,5 *g* Masse wurden somit 98,2 *ccm* Schwefelwasserstoff (= 0,1405 *g* Schwefel) absorbiert. Dies entspricht einem Schwefelaufnahmevermögen von 28,1 *g* Schwefel je 100 *g* lufttrockene Masse. Bei der Bestimmung des Gesamtaufnahmevermögens der Masse bei einmaliger Sättigung nach der Konventionsmethode, die auf einer Sättigung der Masse mit Schwefelwasserstoff, Regeneration der Probe mit Luft, Extraktion des freigewordenen Schwefels mit Schwefelkohlenstoff und

Wägen desselben beruht, wurde ein praktisch völlig gleicher Wert (28,05 *g* Schwefel je 100 *g* lufttrockene Masse) ermittelt. Diese Übereinstimmung der Ergebnisse liegt bei gleichem Wassergehalt der Masse stets vor. Der Vorteil der beschriebenen neuen Meßweise besteht aber darin, daß erstens das Ergebnis der Gesamtaufnahme des Schwefelwasserstoffs bereits nach wenigen Stunden vorliegt und neben diesem Wert ferner Unterlagen für den Verlauf der Geschwindigkeit der Absorption des Schwefelwasserstoffs erhalten werden.

In Abb. 13 ist der Verlauf der Absorptionsgeschwindigkeit für verschiedene Reinigungsmassen dargestellt. Dabei ist zwischen dem Reaktionsverlauf künstlicher Massen (Rückständen der Bauxitaufbereitung, wie Lauta- oder Luxmasse) und dem von Raseneisenerzen ein grundsätzlicher Unterschied erkennbar. Bei künstlichen Massen erfolgt die Absorption des Schwefelwasserstoffs außerordentlich rasch und der Endwert ist bereits nach spätestens 1 Stunde erreicht. Raseneisenerze reagieren im Gegensatz dazu wesentlich langsamer, bei einzelnen ist die Reaktion erst nach etwa 20 Stunden beendet. Die wesentlichen Gründe dieser Verschiedenartigkeit sind wahrscheinlich die erheblich feinkörnigere Struktur der künstlichen Massen, sowie wahrscheinlich ihr Alkaligehalt, der lösungsbegünstigend für den Schwefelwasserstoff wirkt, während Raseneisenerze infolge der stets in ihnen enthaltenen Huminsäuren schwach sauer reagieren.

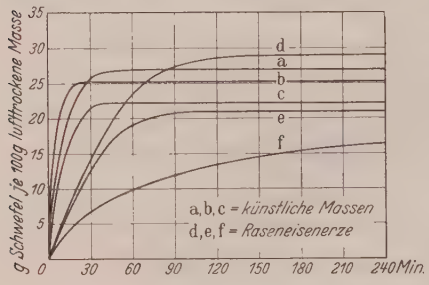


Abb. 13.

Für die Ermittlung des Gehaltes ausgebrauchter Gasreinigungsmasse an Reinschwefel sowie an Teer haben H. L. G. Boot und A. M. Ward[1]) folgende neue einfache Methode angegeben: Diese beruht auf dem Prinzip, den freien Schwefel der Masse mit Sulfit in Thiosulfat umzuwandeln, das überschüssige Sulfit mit Formaldehyd in essigsaurer Lösung zu binden und das gebildete Thiosulfat mit Jod zu titrieren. Bei einer Nachprüfung der Methode durch H. Brückner[2]) hat sich folgende Arbeitsweise als zweckmäßigste erwiesen:

2 *g* der feingepulverten ausgebrauchten Gasreinigungsmasse werden in einem Becherglas mit 100 *ccm* 20%iger Natriumsulfitlösung versetzt; die Aufschlämmung wird am Rückflußkühler 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten filtriert man ab, wäscht den Rückstand mit heißem Wasser nach und füllt das Filtrat einschließlich des Waschwassers auf ein Volumen von 500 *ccm* auf. Zu 25 *ccm* der Lösung gibt man zwecks Bindung des überschüssigen Sulfits 10 *ccm* 40%igen Formaldehyd und

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **54**, 116 T (1935). — [2]) Brennstoffchemie **17**, 23 (1936).

20 *ccm* 2 n-Essigsäure zu, verdünnt auf etwa 250 *ccm* und titriert das gebildete Thiosulfat unter Verwendung von Stärkelösung als Indikator mit 0.1 n-Jodlösung zurück. 1 *ccm* 0.1 n-Jodlösung entspricht 3.206 *mg* Schwefel.

Wenn ferner der Teergehalt der Reinigungsmasse bestimmt werden soll, wird die vom Schwefel befreite Masse bei 80° 2 Stunden im Trockenschrank getrocknet, mit Äther im Soxhletapparat extrahiert, das Lösungsmittel abgedampft und der bei 80° getrocknete Teer gewogen.

Bei einer Nachprüfung dieser Methode konnte ihre Anwendungsmöglichkeit voll bestätigt werden. H. Brückner.

Über die Bestimmung des Bariumsilicofluorids in Insektenvertilgungspulvern schreibt A. Bonis[1]), daß fast immer falsche Resultate erhalten werden, wenn man sich mit der Fluorbestimmung begnügt: er hat deshalb folgende Methode ausgearbeitet: Man mischt 0,5 *g* des Pulvers mit 4 *g* Soda und 4 *g* Pottasche und schmelzt vor dem Lötrohr oder im Platintiegel, wobei sich Natriumfluorid aus dem gesamten Fluor bildet und ein Teil der Kieselsäure in Natriumsilicat übergeführt wird. Die erkaltete Schmelze löst man in kochendem Wasser, filtriert und wäscht den Rückstand mit kochendem Wasser aus (Lösung A); auf dem Filter bleibt der unlösliche Rückstand R. Lösung A wird mit 4—5 *g* reinem Ammoniumcarbonat behandelt: man läßt bei mäßiger Wärme mehrere Stunden stehen, wobei sich ein flockiger Niederschlag von Kieselsäure „S" bildet, den man abfiltriert. Zu dem neuen Filtrat setzt man einige Zentigramme in Ammoniak gelöstes Zinkoxyd, bringt auf ein Wasserbad und dampft fast bis zur Trockne ein, nimmt mit Wasser auf und filtriert. Der so abgetrennte Zinkoxydniederschlag schließt die letzte Spur Kieselsäure ein; man löst wieder in Salzsäure, dampft zur Trockne ein, nimmt wieder mit angesäuertem Wasser auf, filtriert, wäscht aus und bekommt so einen zweiten Kieselsäureniederschlag „S 2". Das alkalische Filtrat nach der Behandlung mit Ammoniumzinkat versetzt man mit 1 Tropfen Helianthin, fügt nun verdünnte Salzsäure bis zur Rosafärbung hinzu, macht dann durch Zusatz von 1—2 *ccm* 10%iger Sodalösung wieder leicht alkalisch, erhitzt bis fast zum Sieden und fällt das Fluor durch Zusatz einer Chlorcalciumlösung, wobei gleichzeitig der Carbonatüberschuß weggenommen wird. Ist der Niederschlag durch Aufkochen körnig geworden, filtriert man und wäscht mit heißem Wasser; man führt den Niederschlag in eine Schale über, behandelt ihn dort mit einigen *ccm* Essigsäure (1:10), erwärmt einige Minuten lang auf dem Wasserbad, bringt den unlöslichen Rückstand aufs Filter, wäscht aus, trocknet, glüht und wägt das Calciumfluorid und rechnet auf Bariumsilicofuorid um. Zur Kontrolle der Resultate löst man den Rückstand R in verdünnter Salzsäure, bringt die Lösung in eine Porzellanschale, dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein, zerreibt den Salzrückstand sorgfältig, löst ihn in einigen *ccm* reiner Salzsäure, läßt in der Kälte einige Minuten einwirken, verdünnt dann mit heißem Wasser, bringt alles bis auf die Kieselsäure in

[1]) Ann. falsific. **28**, 461 (1935).

Lösung, filtriert, wäscht mit kochendem Wasser und erhält so den Niederschlag „S 3". Dieser ergibt zusammen mit S 1 und S 2 die Gesamtsumme der Kieselsäure. War das dem Bariumsilicofluorid zugesetzte Material kieselsäurefrei (Bariumsulfat, Gips usw.), so muß der für Kieselsäure erhaltene Wert der Fluormenge entsprechen. Ist das Verdünnungsmittel aber kieselsäurehaltig (z. B. Talk, Kaolin, Kieselgur), so gestattet diese Bestimmung keine Kontrolle. In diesem Fall wird man die saure Lösung von der Abscheidung der Kieselsäure S 3 in der Siedhitze mit einigen *ccm* Schwefelsäure (1:10) fällen, den Bariumsulfatniederschlag in bekannter Weise zur Wägung bringen und dadurch eine Kontrolle der gefundenen Fluormenge haben. In der vom Bariumsulfat getrennten Flüssigkeit kann man dann im Fall eines Zusatzes von Kaolin mit Ammoniak Eisen und Tonerde fällen, die dann zur Berechnung der Verdünnungsmittel dienen können. Der Verfasser zeigt an einem Beispiel, daß die erhaltenen Resultate sehr zufriedenstellend sind.

K. Fresenius.

Die Bewertung von Petroleum, Teeröl und ihren Zubereitungen als Insektenvertilgungsmittel bespricht H. Martin[1]). Die Richtlinien für die Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel sind im Original einzusehen. Für den Analytiker wird folgender Gang vorgeschlagen: 1. Feste Stoffe: 100 *g* Öl werden durch ein gewogenes Filter filtriert. 2. Neutralöl: Man schüttelt 100 *g* Öl in einen Scheidetrichter von 2 *l* Inhalt mit 100 *ccm* 10%iger Natronlauge und 500 *ccm* Äther, läßt über Nacht absitzen, setzt 500 *ccm* gesättigte Kochsalzlösung zu, schwenkt vorsichtig um, zieht die wäßrige Flüssigkeit ab, schüttelt nochmals mit 200 *ccm* Äther aus, konzentriert die vereinigten Ätherauszüge auf 500 *ccm*, schüttelt mit 1%iger Natronlauge aus, stellt die vereinigten alkalischen Auszüge und Waschwässer zurück (A), schüttelt die ätherischen Lösungen wiederholt mit 4%iger Salzsäure aus bis zur Farblosigkeit und stellt die sauren Lösungen zurück (B), konzentriert die ätherischen Lösungen auf 250 *ccm*, trocknet mit 20 *g* wasserfreiem Natriumsulfat, destilliert den Äther aus einem gewogenen Kolben ab, trocknet den Rückstand im Dampftrockenschrank und wägt. 3. Teerbasen: Man macht die Lösung B mit konz. Natronlauge alkalisch, schüttelt mit Äther aus und destilliert aus gewogenem Kolben. 4. Teersäuren: Die Lösung A wird durch Erwärmen ätherfrei gemacht, in einem Becherglas nach Zusatz von genügend festem Bariumhydroxyd auf dem Wasserbad bis zum Ausfallen des Niederschlags C erwärmt und mit 5 Tropfen Chlorbariumlösung versetzt (Ausbleiben einer Fällung zeigt die vollständige Ausfällung von Fettsäuren, Harz und Sulfonsäurederivaten an). Man filtriert heiß durch einen Büchnertrichter, säuert das Filtrat mit konz. Salzsäure an, schüttelt mit Äther aus, trocknet die ätherische Lösung mit Natriumsulfat und destilliert den Äther ab. 5. Emulgator: Man zersetzt den Niederschlag C mit verdünnter Salzsäure, äthert die Lösung aus, wäscht die ätherische Lösung mit Wasser mineralsäurefrei, trocknet und

[1]) Ann. appl. Biol. **22**, 334 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2269 (1935).

destilliert den Äther ab. 6. Neutralöluntersuchung: Sie hat sich zu erstrecken auf Dichte, Viscosität und Siedekurve, unsulfonierbare Bestandteile, Löslichkeit in Dimethylsulfat und Alkaligehalt.

K. Fresenius.

Über die Bestimmung des Rotenons in den Pflanzen der Derrisarten berichtet E. Pozzi-Escot[1]). Rotenon ist ein Keton, ist frei von Stickstoff, ist also kein Alkaloid, enthält zwei Methoxylgruppen, ist wasserunlöslich, gibt aber, vielleicht dank der Verunreinigungen, eine kolloidale Suspension und bildet eine weißliche Emulsion; in Chloroform, Benzol und Aceton ist es sehr leicht löslich, weniger in Äthyläther, Petroläther, Chlorkohlenstoffen und Alkohol in der Kälte; es bildet leicht ein Oxim, ein Phenylhydrazon und eine molekulare Vereinigung mit Tetrachlorkohlenstoff; es ist in reinem Zustand unveränderlich, auch in Berührung mit Wasser, in Lösung aber verändert es sich und verliert ziemlich rasch seine giftigen Eigenschaften. Für Kaltblüter ist es ein Kontaktgift und eingenommen ziemlich wirksam. Eingenommen hat es bei warmblütigen Tieren nur eine milde Wirkung, besonders auch beim Menschen, aber in die Blutbahn eingeführt durch eine zufällige oder absichtliche Verwundung, erweist es sich als sehr giftig. Die Stämme vom Amazonenstrom verwenden es in ihren Pfeilgiften, mit denen sie die größten Tiere töten, deren Fleisch aber ohne Schaden genossen werden kann. Das Rotenon befindet sich hauptsächlich in den Wurzeln: die übrige Pflanze enthält auch davon, aber das Verhältnis wechselt außerordentlich von Pflanze zu Pflanze und man weiß nur wenig über die Faktoren, die bewirken, daß es reiche und sehr arme Pflanzen gibt. Man ist überrascht, daß man in gewissen Wurzeln 15% findet, während andere weniger als 1% enthalten. Nach Besprechung der begleitenden, dem Rotenon nahestehenden Körper wie Toxicarol $C_{22}H_{22}O_7$ (Schmelzpunkt 217°, grünliche Krystalltafeln), Tephrosin $C_{23}H_{22}O_7$ (Schmelzpunkt 198°), Deguelin $C_{23}H_{22}O_6$ (Schmelzpunkt 171°) und einigen Farbreaktionen, die sich aber wegen ihrer mangelnden Haltbarkeit nicht zu colorimetrischen Wertbestimmungen eignen, geht der Verfasser zu seiner auf die Beobachtungen von R. C. Roarck[2]) gegründeten, von anderen abgeänderten Methode über, welche die Eigenschaft des Rotenons benutzt, mit Tetrachlorkohlenstoff, der als Extraktionsmittel dient, eine gut krystallisierende Verbindung zu bilden. Zweifellos ist die Methode nicht ganz genau, aber die Ergebnisse sind vollständig vergleichbar für eine gleiche Partie des Untersuchungsmaterials und als Vergleich verschiedener Partien untereinander. Man verfährt folgendermaßen: 25—50 *g* des zu untersuchenden, fein gemahlenen Materials werden (was nicht ohne einige Schwierigkeit geht) in einer Extraktionshülse oder einem kleinen Leinwandsack in einen guten Extraktionsapparat gebracht, am besten einen, der heiße Extraktion zuläßt; als Extraktionsmittel dient Tetrachlorkohlenstoff. Die Extraktion soll in der Kälte 18 Stdn. fortgesetzt werden bei einem Muster

[1]) Ann. Chim. anal. appl. **17**, 233 (1935). — [2]) Mal. Agr. Journ. **18**, 456 (1930) und U. S. Dep. Agric. Miscell. Publ. Nr. 120 (1932); vergl. diese Ztschrft. **102**, 136 (1935).

mittleren Gehaltes und 20—22 Stdn. bei einem gehaltreichen Muster. Bei der empfehlenswerten warmen Extraktion genügen 6—8 Stdn. Ist sie beendet, so destilliert man das Lösungsmittel ab, bis nur ein Rückstand von 20—25 *ccm* bleibt, und läßt an einem möglichst kalten Ort, am besten auf Eis, stehen, wobei das Rotenon in Form von Krystallen und Nadeln mit einem Molekül des Lösungsmittels auskrystallisiert; man sammelt die Krystalle auf einem tarierten Filter und wägt nach dem Austrocknen; aber vor der Filtration kühlt man mit Eis stark ab, wenn das Gemisch nicht im Eisschrank gestanden hat, filtriert durch einen Goochtiegel oder durch ein Saugfilter und wäscht die Krystalle mit etwas eiskaltem, mit Rotenon vorher gesättigtem Tetrachlorkohlenstoff, zuerst warm und dann unter Abkühlen im Eisschrank, entfernt das Lösungsmittel möglichst durch Absaugen, vollendet das Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, was etwa 12 Stdn. dauert, und wägt. Das gefundene Gewicht, multipliziert mit 0,719, ergibt das Rotenon. Die Krystalle müssen weiß sein, man erhält sie in dieser Farbe nur schwierig bei rotenonarmem Material. Gewisse Materialien extrahiert man zweckmäßiger mit Aceton oder Äthyläther, dampft das Extraktionsprodukt, das man mit gekörntem Bimsstein gemischt hat, zur Trockne ein und extrahiert den Rückstand samt dem Filtrierpapier, mit dem man Tiegel oder Schale mit Hilfe von Tetrachlorkohlenstoff ausgerieben hat, in einer Extraktionshülse mit siedendem Tetrachlorkohlenstoff. Die Reinheit des Rotenons kann man im Polarisationsapparat kontrollieren, aber aus der Drehung läßt sich eine quantitative Schätzung des Rotenongehaltes ebensowenig aufbauen wie auf der reduzierenden Eigenschaft gegen Fehlingsche Lösung. Schließlich überzeugt man sich durch nochmalige Extraktion des ausgezogenen Materials davon, daß es keine Substanzen an Aceton mehr abgibt, welche die Durham-Reaktion liefern. K. Fresenius.

Zur getrennten Bestimmung der Pyrethrine I und II nach H. A. Seil[1]) hat O. Raupp[2]) eine vereinfachte Methode vorgeschlagen: Man extrahiert 12,5 *g* gemahlene Blüten (20—30 Maschensieb) mit niedrig siedendem Petroläther im Soxhletapparat erschöpfend, destilliert den Petroläther ab, erhitzt den Rückstand mit 10—15 *ccm* alkoholischer 0,5 n-Natronlauge 1—2 Stdn. am Rückflußkühler und verseift so, bringt den Kolbeninhalt in ein 600 *ccm* fassendes Becherglas, spült mit Wasser auf etwa 200 *ccm* nach, setzt Siedesteinchen zu, verdampft den Alkohol auf dem Wasserbad, läßt abkühlen, spült die etwa 150 *ccm* betragende Flüssigkeit in einen 250 *ccm*-Meßkolben, setzt 1 *g* Fullererde hinzu, schüttelt kräftig, setzt weiter 10 *ccm* 10%ige Chlorbariumlösung zu und füllt mit Wasser auf 250 *ccm* auf, filtriert nach dem Absetzen und gibt zu 200 *ccm* des klaren Filtrats (= 10 *g* Blüten) in einen 500 *ccm*-Erlenmeyerkolben 1 *ccm* konz. Schwefelsäure zu. Dadurch werden die Chrysanthemumsäuren freigemacht, das überschüssige Barium wird gefällt. Man destilliert mit Wasserdampf auf 15—20 *ccm* Rückstand ab

[1]) Soap. **10**, 89 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 2735 (1934). — [2]) Süddeutsch. Apoth. Ztg. **75**, 418 (1935).

und bringt das Destillat in einen 500 *ccm* fassenden Scheidetrichter. Dieses enthält die Chrysanthemum-monocarbonsäure, während die Dicarbonsäure im Destillationsrückstand verbleibt. Man schüttelt nun den Inhalt des Scheidetrichters (etwa 250 *ccm*) zuerst mit 50 *ccm* neutralem Petroläther etwa 1 Minute lang aus, den abgezogenen wäßrigen Teil hierauf noch ein zweites Mal in einem zweiten Scheidetrichter mit ebenfalls 50 *ccm*, verwirft den wäßrigen Teil, wäscht alsdann den Petroläther des ersten Scheidetrichters mit 10 *ccm* Wasser aus, verwendet dieses Waschwasser auch für den zweiten Scheidetrichter und wiederholt dies Auswaschen mit weiteren 10 *ccm* Wassers auf die gleiche Weise. Den vereinigten Petrolätherauszügen fügt man 15 *ccm* Wasser hinzu, die vorher mit 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt und mit 0,02 n-Natronlauge neutralisiert worden sind. Nun titriert man die Chrysanthemum-monocarbonsäure unter stetem Umschütteln mit 0,02 n-Natronlauge, bis die wäßrige Lösung schwach rot gefärbt bleibt. 1 *ccm* 0,02 n-Natronlauge = 0,0066 *g* Pyrethrin I. Die Lösung der Chrysanthemum-dicarbonsäure in obigem Destillationsrückstand wird durch einen Goochtiegel filtriert und der Kolben mit wenig Wasser nachgewaschen. Man versetzt mit Natriumbicarbonat bis zur alkalischen Reaktion und schüttelt die Lösung 2mal in je einem Scheidetrichter mit Chloroform aus, schüttelt den ersten Chloroformauszug mit Wasser aus, das wieder für die Ausschüttelung des zweiten Chloroformauszuges dient, vereinigt die wäßrigen Lösungen, säuert mit Salzsäure stark an, versetzt mit Kochsalz und extrahiert mit 50 *ccm* Äther durch etwa 1 Minute langes Schütteln. Diese Ätherextraktion wird noch 3mal wiederholt, indem man für die dritte und vierte Extraktion nur noch je 25 *ccm* Äther verwendet. Man wäscht den Äther der ersten Extraktion mit 10 *ccm* Wasser aus, vereinigt die Ätherauszüge und wäscht nochmals mit 10 *ccm* Wasser aus. Man entfernt die Wasserabscheidung restlos und filtriert den Äther in einen Destillationskolben, destilliert den Äther auf dem Wasserbad ab und trocknet den Rückstand noch 10 Minuten lang bei 100° C, löst ihn durch Zugabe von 2 *ccm* warmem neutralen Alkohol und 20 *ccm* destilliertem Wasser in der Wärme auf und filtriert, wenn nötig nach Abkühlen, durch einen Goochtiegel. Nach Zugabe von 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung titriert man die Dicarbonsäure mit 0,02 n-Natronlauge. 1 *ccm* 0,02 n-Lauge = 0,00374 *g* Pyrethrin II. Die Methode eignet sich zum Analysieren von Kerosenextrakten, sofern keine esterhaltigen Riechstoffe zugegen sind. Diese müssen durch Wasserdampfdestillation vorher entfernt werden. K. Fresenius.

Über die Bestimmung von Pyrethrin II in Pyrethrumblüten sind von H. L. Haller und F. Agrée jun.[1]) Untersuchungen veröffentlicht worden. Da Pyrethrin I giftiger ist als Pyrethrin II, ist es nötig, zur Ermittlung des insektentötenden Wertes von Pyrethrumblüten eine Bestimmung der einzelnen Pyrethrine und nicht nur eine solche des Gesamtpyrethringehaltes durchzuführen. Bekanntlich liefern die

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 343 (1935).

meisten Methylester beim Kochen mit konstant siedender Jodwasserstoffsäure am Rückflußkühler Methyljodid [E. Lautemann[1]), K. W. Merz und G. Schmidt[2])]. Pyrethrin II als ein Methylester liefert also die seiner Formel [F. B. La Forge und H. L. Haller[3])] entsprechende Menge Jodmethyl, die man nach der volumetrischen Methode von F. Vieböck und A. Schwappach[4]), modifiziert von E. P. Clark[5]), bestimmt; dabei wird das Methyljodid in einer essigsauren Lösung von Kaliumacetat absorbiert, der Brom zugesetzt wird:

$$CH_3J + Br_2 \longrightarrow CH_3Br + JBr;$$
$$JBr + 2\,Br + 3\,H_2O \longrightarrow HJO_3 + 5\,HBr$$

Die jodsäurehaltige Lösung wird zur Wegnahme des Bromüberschusses mit Ameisensäure und dann mit Jodkalium versetzt. Man säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und titriert das freigemachte Jod mit n-Thiosulfatlösung. Da für jedes Molekül Methoxyl 6 Atome Jod frei werden, entspricht 1 *ccm* 0,05 n-Thiosulfatlösung 3,11 *mg* Pyrethrin II: daraus folgt, daß für Pyrethrumblüten, die etwa 1% Pyrethrine enthalten, ein 5 *g*-Muster für eine Bestimmung ausreicht. Man benutzt den Apparat nach E. P. Clark[6]). *Reagenzien*, die man sämtlich durch blinde Versuche nachprüft: Petroläther (Siedepunkt 30—60° C), Chloroform, Phenol, Jodwasserstoffsäure (D 1,7) mit konstantem Siedepunkt, zur Entfernung des freien Jods mit Unterphosphorsäure behandelt. Man leitet durch die am Rückflußkühler kochende Lösung einen Kohlendioxydstrom hindurch. Eine Lösung von 20 *g* Kaliumacetat in 200 *ccm* Eisessig. Eine Lösung von 25 *g* Natriumacetat in 100 *ccm* Wasser. Brom, Ameisensäure (mindestens 90%ig), verdünnte Schwefelsäure (10 *ccm* in 100 *ccm* Wasser gelöst), Jodkalium, 0,05 n-Natriumthiosulfatlösung. Ausführung. Herstellung des Extrakts: Man extrahiert 5 *g* der fein gemahlenen Pyrethrumblüten 7 Stdn. lang mit Petroläther entweder im Soxhletapparat oder im Extraktor nach C. A. Butt[7]). Für die Soxhletextraktion benutzt man einen 100 *ccm*-Extraktor mit einem besonders langen Kühler: der benutzte Buttextraktor war 18 *cm* lang und 2,5 *cm* im Durchmesser, mit einem Allihnkühler und einer Glasschliffverbindung ausgerüstet, welche gestattet, den gleichen Kolben sowohl für die Extraktion als auch für die Methoxylbestimmung zu benutzen, so daß man das Umfüllen vermeidet.

Pyrethrin II-Bestimmung: Nach der Extraktion wurde die Hauptmenge des Extraktionsmittels durch Erwärmen im Wasserbad bei etwa 70° C verjagt; vom Extrakt aus dem Soxhletextraktor wurde der Rückstand quantitativ in den Kolben für die Methoxylbestimmung übergeführt unter Verwendung von 20 *ccm* Chloroform in kleinen Anteilen; es wurde ein kleines Siedestäbchen zugegeben und das Chloroform durch Erwärmen im Wasserbad verjagt, die letzten Spuren unter vermindertem Druck. Dann gab man 2,5 *ccm* analysenreines Phenol und 5 *ccm* konstant

[1]) Ann. der Chem. **125**, 13 (1863). — [2]) Arch. der Pharm. **273**, 1 (1935). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 1893 (1935). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **91**, 359 (1933). — [5]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **15**, 136 (1932); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 3653 (1934). — [6]) Journ. Americ. Chem. Soc. **51**, 1479 (1929). — [7]) Journ. Ind. Eng. Chem. **7**, 130 (1915).

siedende Jodwasserstoffsäure zu und verband den Kolben mit dem übrigen Apparat. Die Absorptionsröhren enthielten 10 *ccm* Kaliumacetatlösung, zu der 20 Tropfen Brom zugesetzt waren; trotz starken Bromüberschusses wurden niedrige Resultate erhalten. Die Mischung im Kolben wurde derart erhitzt, daß die Dämpfe nicht höher als in die Hälfte des Kühlers hinaufstiegen; zu gleicher Zeit wurde ein langsamer Kohlendioxydstrom durch den Kolben geleitet. Nach $1^1/_2$ Stdn. wurde das Kochen unterbrochen und der Inhalt der Absorptionsröhre in einen Kolben gespült, der 5 *ccm* Natriumacetatlösung enthielt, das Volumen der Flüssigkeit auf etwa 125 *ccm* gebracht und mit 20 Tropfen 90%iger Ameisensäurelösung zur Entfernung des Bromüberschusses versetzt. Nachdem die Lösung wasserhell entfärbt war und die letzten Bromspuren entfernt waren, gab man 2 *ccm* verdünnte Schwefelsäure zu und dann 1 *g* Jodkalium; das gebildete Jod titrierte man mit 0.05 n-Thiosulfatlösung zurück, von der 1 *ccm* 3.11 *mg* Pyrethrin II entspricht. Die Verfasser vergleichen die Resultate ihrer Methode mit den nach der Methode Tattersfield-Hobson und Gimingham und den nach der Seil-Methode gewonnenen und finden stets niedrigere Resultate; sie führen die Differenz auf die dort mitbestimmten freien Fettsäuren, Ester und Glyceride zurück, besprechen den Einfluß des von J. Ripert[1]) erwähnten, in Petroläther löslichen Methylpyrethrolons, dessen Methoxylgehalt etwa das Doppelte des Pyrethrins II beträgt. Soxhlet- und Butt-Extraktor liefern die gleichen Werte, letzterer braucht aber weniger Extraktionsmittel und erspart das Umfüllen in den Kolben des Methoxylbestimmungsapparats.

K. Fresenius.

Eine rasche colorimetrische Methode zur Nitratstickstoffbestimmung in Gras gibt F. L. Ashton[2]) an. Nitratstickstoff[3]) in Gras wird gewöhnlich durch Destillieren des bei der Reduktion gebildeten Ammoniaks zusammen mit anderen flüchtigen Basen unter Auffangen des Destillats in Normalsäure[4]) bestimmt, die flüchtigen Basen werden in einem Parallelversuch in einer andern Einwage ohne Reduktion bestimmt; der Nitratstickstoff wird aus der Differenz errechnet. Die Methode bietet Schwierigkeiten wegen des Schäumens der Grasabkochung. Von der Möglichkeit, den Wasserextrakt zur colorimetrischen Nitratbestimmung heranzuziehen, schien die Schwierigkeit des Klärens und Entfärbens solcher Auszüge abzuhalten. Der Verfasser bringt eine Methode in Vorschlag, bei der Wasserextrakte entfärbt werden und das Nitrat mittels der Phenoldisulfosäuremethode bestimmt werden kann. Da mehrere Klär- und Entfärbesubstanzen, Bleisubacetat, Tonerdeschlamm und Stützers Reagens, Norit, Holzkohle usw.[5]) nicht genügen, wird

[1]) Ann. falsific. **24**, 325 (1931); **27**, 580 (1934); vergl. diese Ztschrft. **100**, 318 (1935); **106** 457 (1936). — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **54**, 389 T (1935). — [3]) Ein Nitritgehalt in Gras ist normalerweise so gering, daß er vernachlässigt werden kann; ist Nitrit zugegen, so wird es nach dieser Methode mit dem Nitrat zusammen bestimmt. — [4]) Siehe auch H. B. Vickery und G. W. Pucher, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **1**, 121 (1929); vergl. diese Ztschrft. **92**, 220 (1933). — [5]) H. J. Harper, Ind. Eng. Chem. **16**, 180 (1924); vergl. diese Ztschrft. **72**, 470 (1927).

folgendes Verfahren empfohlen: 1 *g* fein gemahlenes Gras wird in einem Becherglas mit 1 *g* Magnesiumoxyd und 75 *ccm* Wasser gemischt, die Mischung gut umgerührt, 5 Minuten lang gekocht und abkühlen gelassen. Nach dem Abkühlen gibt man 30 *ccm* gesättigte Kalialaunlösung hinzu und sodann 6 *ccm* Bleisubacetatlösung (hergestellt durch ½stündiges Kochen eines Gemisches von 430 *g* Bleiacetat und 130 *g* Bleiglätte mit 1000 *ccm* Wasser, Abkühlen- und Absitzenlassen und dann Verdünnen mit frisch destilliertem Wasser auf D 1,25) und 15 *ccm* gesättigter Silbersulfatlösung, um das Chlorid auszufällen. Nach 2 Stdn. filtriert man in einen 250 *ccm*-Meßkolben, wäscht mit kochendem Wasser aus, bis der Kolben nahezu gefüllt ist, und füllt nach dem Erkalten auf. Der Verfasser nennt dies die „unbekannte Lösung"; man pipettiert davon 10 *ccm* in eine Porzellan-Verdampfschale, fügt 0,1 *ccm* Wasserstoffsuperoxydlösung hinzu, stellt die Schale auf ein Wasserbad und läßt sie ½ Stde. stehen, worauf ihr Inhalt trocken erscheint, setzt zum Rückstand 1 *ccm* Phenoldisulfosäure und rührt die Mischung mit einem dünnen Glasstab gut um, läßt dann 20 *ccm* destilliertes Wasser einlaufen und rührt um, bis sich alles gelöst hat, setzt weiter 10 *ccm* Ammoniaklösung (1:3) zu, spült das Ganze in einen 50 *ccm*-Meßkolben und füllt zur Marke auf. Die Farbe dieser Lösung vergleicht man gegen eine entsprechende Menge einer Vergleichslösung (hergestellt durch Auflösen von 0,772 *g* Kaliumnitrat in 1 *l* Wasser und Auffüllen von 50 *ccm* dieser Lösung zu 500 *ccm*; 10 *ccm* enthalten dann 0,0001 *g* Nitratstickstoff), die vor dem Zusatz der Phenoldisulfosäure zur Trockne verdampft worden ist. Man arbeitet zweckmäßig mit Neßlercylindern oder in einem Colorimeter. *Bemerkungen:* Das zugegebene Magnesiumoxyd soll die Hauptmenge des Ammoniaks austreiben, so daß dieses vom Wasserstoffsuperoxyd nicht oxydiert werden kann, und die Mischung alkalisch machen, so daß die Tonerde des Kaliumalauns gefällt wird. Der Kaliumalaun hält die Mischung leicht sauer und das Bleisubacetat macht sie schließlich wieder alkalisch. Man achte darauf, daß das Wasserstoffsuperoxyd kein Nitrat enthält; gegebenenfalls muß durch einen blinden Versuch eine entsprechende Korrektur vorgenommen werden. Da Wasserstoffsuperoxyd mit Phenolsulfosäure selbst eine Braunfärbung gibt, so hat man durch Abdampfen für die völlige Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds zu sorgen, d. h. die Abdampfschale noch ½ Stunde auf dem Wasserbad stehen zu lassen, nachdem der Rückstand schon trocken zu werden anfing.

Vergleich der Farben: Wenn die Farbe schwach ist und man ein Colorimeter benutzt, so kann eine bekannte Menge der Vergleichslösung zu den aliquoten Teilen der „unbekannten Lösung" zugegeben werden, bevor sie zur Trockne eingedampft werden. Ein helles Filter, das blaues Licht von der Wellenlänge 462 $m\mu$ durchläßt, wurde als brauchbar befunden, da es den Glanz herabsetzt und die Farben leichter vergleichen läßt. 2 Tropfen einer 0,1%igen Methylenblaulösung, zu beiden Lösungen zugegeben, erleichtern auch den Vergleich, aber die Lösungen müssen vor der Anwendung annähernd die gleiche Stärke haben. Benutzt man

Neßlerrohre zu dem Vergleich, so ist die beste Methode, kleine Mengen von der stärkeren der beiden Flüssigkeiten wegzugießen, bis Gleichheit erzielt ist. Das Volumen der weggegossenen Flüssigkeit kann dann bestimmt und die relative Stärke der beiden Lösungen berechnet werden. Über die Absorption von Nitrat durch Holzkohle wird berichtet, daß z. B. Norit aus einer Nitratlösung nach 5 Minuten langem Schütteln 44—60% des Nitrats absorbierte. Über Oxydation von anderen Stickstoffverbindungen zu Nitrat durch Wasserstoffsuperoxyd: Die Gefahr, daß selbst nach dem Kochen mit Magnesiumoxyd noch Amidstickstoff mit Wasserstoffsuperoxyd zu Nitrat oxydiert werden könnte, ist vorhanden; sie wird aber vermieden, wenn nur 0,1 *ccm* Wasserstoffsuperoxyd-Lösung verwendet wird.

Vergleiche mit anderen Methoden: Vergleiche mit der Methode von A. C. Chibnall, die das Nitrat nach Ausfällen des wirklichen Proteins im Filtrat zu Ammoniak reduziert, das bei der Destillation in Normalsäure aufgefangen wird, ergaben gute Übereinstimmung. K. Fresenius.

Über die quantitative Bestimmung von Santonin in Pflanzenstoffen und in Produkten des Herstellungsprozesses berichtet N. I. Bunzelman[1]): A. In der Droge: Man reibt 13 *g* zerkleinerte Droge mit 10 *ccm* 10%iger Salzsäure an, schüttelt nach 15 Minuten mit 130 *ccm* einer Mischung aus 90 Gewichtsteilen Benzol und 10 Teilen Chloroform 10—15 Minuten lang, läßt über Nacht stehen, filtriert, destilliert von 102 *g* Filtrat (= 10 *g* Droge) das Lösungsmittel bis auf 5—7 *ccm* ab, setzt dem Rückstand 5 *g* Bariumhydroxyd und 100 *ccm* Wasser zu, verjagt durch Erwärmen das Benzol, sammelt dabei sich abscheidendes Harz mittels eines Glasstabes, filtriert und wäscht Kolben und Filter 2mal mit 10 *ccm* heißem Wasser. Nun bearbeitet man das Harz nochmals, wie unten angegeben wird, setzt dem Filtrat 5 *ccm* 25%ige Salzsäure zu, erwärmt einige Minuten schüttelt nach dem Abkühlen mit 30, 20 und 20 *ccm* Chloroform aus, schüttelt die Chloroformanteile zusammen mit der bei der nochmaligen Bearbeitung des Harzes nach den Angaben des folgenden Absatzes gewonnenen Lösung 2 Minuten lang mit 30 *ccm* 1,5%iger Natronlauge und dann mit 30 *ccm* Wasser aus, filtriert die Chloroformflüssigkeiten durch ein mit Chloroform befeuchtetes Filter und destilliert das Chloroform ab. Jetzt entfernt man die letzten Chloroformspuren durch Einblasen von Luft, löst den Rückstand in 7,5 *ccm* abs. Alkohol, setzt 42,5 *ccm* heißes Wasser zu, läßt die Lösung 20—24 Stunden stehen, sammelt das auskrystallisierte Santonin in einem gewogenen Glassintertiegel, saugt schwach ab, wäscht Kolben, Filter und Krystalle 2mal mit 5 *ccm* 15%igem Alkohol, trocknet bei 105—110° C, wägt und rechnet 0,03 *g* als Lösungskorrektur hinzu.

Das oben gesammelte Harz wird in 30 *ccm* der angegebenen Benzol-Chloroformmischung gelöst, mit 30%iger Salzsäure ausgeschüttelt und auf 5—7 *ccm* eingedampft; dem Rückstand setzt man 2,5 *g* Bariumhydroxyd und 50 *ccm* Wasser zu, verjagt das Benzol durch Erwärmen, filtriert,

[1]) Chem. pharm. Ind. (russ.) 1933, S. 130; durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 3375 (1934).

setzt 2,5 *ccm* 25%ige Salzsäure zu, schüttelt mit 20 und 10 *ccm* Chloroform, setzt die Chloroformflüssigkeiten zu der oben erwähnten Hauptchloroformflüssigkeit zu und verarbeitet diese weiter. B. In Abkochungen, Extrakten und Halbfabrikaten: Von Flüssigkeiten soll man eine mindestens 0,1—0,25 *g* Santonin entsprechende Menge durch Erwärmen von etwaigen organischen Lösungsmitteln befreien, mit Salzsäure auf etwa 3% HCl ansäuern; trockne Substanzen mit 40 *ccm* 3%iger Salzsäure 10—15 Minuten auf dem Wasserbad erwärmen. In beiden Fällen soll man dann kalt mit Chloroform ausschütteln, bis dieses farblos bleibt, die vereinigten Chloroformflüssigkeiten auf 5—7 *ccm* eindampfen, den Rückstand mit 5 *g* Bariumhydroxyd und 100 *ccm* Wasser erwärmen, um das Chloroform zu verjagen und dann weiter verfahren wie unter A. Nach diesem Verfahren wurden in Blüten der Artemisia Cina 2,3—2,4%, in Blüten anderer Artemisiaarten 0,6—1,2%, in deren Stengeln 0,03 bis 0,05% Santonin gefunden. Trotz der bei den Stengeln zu Bestimmung erforderlichen großen Materialmenge (100 *g*) verlief das Verfahren auch hier glatt. K. Fresenius.

Zur Bestimmung von Cyanwasserstoff in Pflanzen bringen H. Finnemore und C. H. Williams[1]) einen Beitrag: Das Verfahren von E. Kohn-Abrest[2]) gibt zu niedrige Werte, weshalb folgendes Vorgehen empfohlen wird: Bis 20 *g* des fein geschnittenen oder grob gepulverten Materials werden mit 250 *ccm* Wasser und 5 *g* fein gepulverten, süßen, auf Blausäurefreiheit geprüften Mandeln in einem 1 *l*-Destillierkolben verschlossen 24 Stdn. stehen gelassen: dann werden 600 *ccm* mit Wasserdampf binnen 2 Stdn. in eine Vorlage mit 100 *ccm* 1%iger Natronlauge destilliert. Man säuert schwach mit konz. Salzsäure an, setzt überschüssiges Natriumbicarbonat zu und titriert mit Jodlösung. Die anderen Spaltprodukte der cyanogenetischen Glucoside stören die Bestimmung nicht. Benzaldehyd und p-Oxybenzaldehyd (aus Durrhin des Sorghums) scheinen dies gleichfalls nicht zu tun. Aceton (aus Linamarin) muß durch Destillation oder starkes Eindampfen, ätherisches Öl durch Wasserdampfdestillation des alkalischen Destillats ausgetrieben werden.

K. Fresenius.

Einige Bemerkungen zur Methode von R. C. Collison zur Bestimmung des organischen Phosphors in Pflanzenmaterialien macht T. Lityński[3]): Die Methode von R. C. Collison[4]), die auf der Extraktion der mit absolutem Alkohol vorextrahierten Substanz mit 0,2% Salzsäure enthaltendem 96%igen Alkohol, Fällen der mineralischen Phosphate mit Ammoniak usw. beruht, liefert niedrigere Phosphorwerte als unmittelbare Behandlung der Substanz mit 1%iger Salzsäure und Trennung der mineralischen Phosphate von Inositphosphorsäure mit Magnesiummixtur, bezw. mit Molybdänreagens in der Kälte. K. Fresenius.

---

[1]) Austral. Journ. Pharm. [N. S.] **16**, 40 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 561 (1935). — [2]) Allens Commercial Organic Analysis **8**, 494. — [3]) Roczniki Chem. **15**, 37 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2095 (1935). — [4]) Journ. of Biol. Chem. **12**, 65 (1912); durch Chem. Zentrbl. **83**, II, 869 (1912).

Die Bestimmung von Calcium, Magnesium, Kalium und Natrium in Pflanzen durch Auslaugen mit Salzsäure besprechen F. Terlikowski und S. Sozański[1]). Durch Auslaugen mit n-Salzsäure kann man aus dem zerkleinerten Pflanzenmaterial Na, K, Ca und Mg völlig herauslösen. 10 *g* oder mehr von z. B. zerkleinertem Stroh werden mit 500 *ccm* n-Salzsäure 1 Stunde geschüttelt; im Filtrat werden die entsprechenden Bestimmungen durchgeführt. K. Fresenius.

Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure in Gras und ähnlichem Material nach dem Verfahren von Fiske und Subbarow haben A. W. Greenhill und N. Pollard[2]) ausgearbeitet, eine Methode, die für geringe Mengen Rohmaterial ausreicht (von getrocknetem Gras aus Topfkulturen etwa 1—2 *g*), während die üblichen gravimetrischen Verfahren 6—10 *g*, die volumetrischen 2—4 *g* erfordern. Die Arbeiten von G. Denigès[3]) und von C. H. Fiske und Y. Subbarow[4]) sowie von F. J. Stare und C. A. Elvehjem[5]) wurden entsprechend abgeändert in die neue Methode übernommen.

Herstellung des Extrakts: 0,5 *g* des getrockneten und fein gemahlenen Materials werden in einer tiefen Porzellanschale (besser als Quarzschalen, die leicht abblättern), die vorher schon zu einem blinden Versuch gedient hat, von etwa 50 *ccm* Inhalt mit 4 *ccm* etwa 0,25 n-Magnesiumnitratlösung versetzt; das Gemisch wird mit Hilfe eines Glasstäbchens zu einer dicken Paste verrührt. Man wäscht nun den Glasstab mittels einiger Tropfen Wassers in die Schale hinein ab und dampft die Mischung im Sandbad in etwa $^1/_4$ Stde. zur Trockne ein, worauf man den Rückstand durch Einstellen in einen Muffelofen bei etwa 500° C in einer weiteren $^1/_4$ Stde. zu einer hellgrauen Asche verglüht. Man muß auf sorgfältiges vollständiges Verbrennen achten, sonst erhält man später einen bräunlich gefärbten Extrakt. Nach dem Abkühlen gibt man 10 *ccm* 10 n-Schwefelsäure hinzu, erwärmt den Rückstand etwa $^1/_4$ Stde. gelinde auf dem Wasserbad und löst ihn während des Erwärmens sorgfältig durch Rühren mittels eines Glasstäbchens auf, läßt abkühlen, verdünnt mit Wasser und filtriert durch ein 9 *cm*-Papierfilter in einen 100 *ccm*-Meßkolben, wäscht das Filter sorgfältig mit heißem Wasser aus, kühlt das Filtrat ab und füllt zur 100 *ccm*-Marke auf. Das Filtrat soll klar und farblos sein.

Farbvergleichung: Man pipettiert einen aliquoten Teil des Extraktes (20—25 *ccm*) in einen 100 *ccm*-Meßkolben, fügt genügend 10 n-Schwefelsäure aus einer Bürette hinzu, damit 5 *ccm* 10 n-H_2SO_4 zugegen sind, setzt Wasser auf etwa 75 *ccm* und dann 10 *ccm* Ammonmolybdatreagens hinzu, schüttelt um, gibt weiter 4 *ccm* reduzierendes Reagens (Amino-

[1]) Roczniki Nauk rolniczych i leśnych **34**, 143 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2095 (1935). — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **54**, 404 T (1935). — [3]) Compt. rend. **171**, 802 (1920); **186**, 1052 (1928); vergl. auch diese Ztschrft. **86**, 353, 358 (1931). — [4]) Journ. of Biol. Chem. **66**, 375 (1925); vergl. diese Ztschrft. **85**, 110 (1931). — [5]) Journ. of Biol. Chem. **97**, 511 (1932).

naphtholsulfosäure) hinzu, schüttelt abermals um und füllt schließlich mit Wasser zur Marke auf. (Wenn in 100 *ccm* Extrakt 10 *ccm* 10 n-Schwefelsäure waren und 20 *ccm* entnommen wurden, so enthalten diese 2 *ccm* Säure und erfordern den Zusatz von weiteren 3 *ccm* Säure). Die Färbung wurde immer in einer Endkonzentration von 0,5 n-Schwefelsäure entwickelt. Die Vergleichslösung wird gleichzeitig hergestellt, indem man 10 *ccm* einer Standardphosphatlösung nimmt, 5 *ccm* 10 n-Schwefelsäure zufügt, mit Wasser auf etwa 75 *ccm* verdünnt, die Reagenzien wie oben zusetzt und auffüllt. Man wartet etwa 10 Minuten und nimmt dann den Farbenvergleich in einem Colorimeter in üblicher Weise vor. Das Gebiet der Standardlösung reicht von 2—15 *ccm* (0,2—1,5 *mg* P_2O_5) zur Verdünnung auf 100 *ccm* zur Farbentwicklung. Allgemein sind 10 *ccm* einer Standardlösung zur Verdünnung auf 100 *ccm* zu empfehlen: man erhält eine gute Farbtiefe und vereinfacht die Berechnung. Bei sehr niedrigem P_2O_5-Gehalt (um 0,5%) ist es angezeigt, 25 *ccm* auf nur 50 *ccm* zu verdünnen; in diesem Fall ergibt der Anteil ohne weiteres eine Endkonzentration von 0,5 n-Säure. Man fügt dann nur 5 *ccm* Molybdatreagens und 2 *ccm* reduzierendes Agens hinzu und stellt die Vergleichslösung her, indem man 5 *ccm* Standardphosphatlösung mit 2,5 *ccm* 10 n-Schwefelsäure und den entsprechenden Reagenzien versetzt. Hat man nur wenige Milligramm Material zur Verfügung, so kann man das extrahierte veraschte Material direkt zur Farbentwicklung in den Kolben bringen und mit entsprechenden Mengen der Reagenzien versetzen. Auf diese Weise kann man den Phosphorsäuregehalt von etwa 25 *mg* des feingemahlenen Materials durch Veraschen mit einigen Tropfen Magnesiumnitratlösung, Ausziehen mit 1,25 *ccm* 10 n-Schwefelsäure in einem 25 *ccm*-Meßkolben zur Farbentwicklung, Zugabe von 2,5 *ccm* Molybdatreagens und 1 *ccm* reduzierendem Agens und Vergleichung mit einer Standardlösung aus 2,5 *ccm* Standardphosphatlösung, welche auf 0,5 n-mit 1,25 *ccm* 10 n-Schwefelsäure eingestellt wurde, bestimmen.

Herstellung der Reagenzien. Standardphosphatlösung: 0,1917 *g* Monokaliumphosphat werden in 1 *l* Wasser unter Zugabe von 1 Tropfen Chloroform gelöst, 1 *ccm* = 0,0001 *g* P_2O_5. Alle anderen Reagenzien werden nach R. G. Warren und A. J. Pugh[1]) und C. H. Fiske und Y. Subbarow[2]) hergestellt (Blindversuche!).

Fehlerquellen. Der Extrakt kann Stoffe enthalten, welche die Farbentwicklung beeinflussen und es können Phosphorverluste während des Glühens und Extrahierens entstehen. Kieselsäure, Eisen und andere Substanzen, die die Farbentwicklung beeinflussen würden, kommen aber selten in Mengen vor, die hier stören könnten. Versuche mit Harnstoffphosphat haben gezeigt, daß durch Glühen und Extrahieren bei sorgfältigem Arbeiten so gut wie keine Verluste entstehen. Diese colorimetrische Methode ist also genau, leicht auszuführen und auf kleinste Mengen anwendbar. K. Fresenius.

[1]) Journ. of Agric. Science **20**, 532 (1930); vergl. diese Ztschrft. **101**, 151 (1935). — [2]) a. a. O.

Über die Bestimmung von Kunstseide in Mischungen von Kunstseide und Baumwolle berichtet A. Angeletti[1]). Als Reagens dient eine gegen Lackmus schwach saure 80%ige Calciumrhodanid-Lösung, die bei 120° siedet. Durch Verdünnen mit Wasser, bezw. durch Zugeben von wasserfreiem Calciumchlorid stellt man den Siedepunkt genau ein. Man gibt Eisessig zu, bis der p_H-Wert der Lösung 2,1—2,2 beträgt, und filtriert Trübungen in einen Glassintertiegel ab. Hierauf prüft man mit den üblichen Farbenreaktionen, ob Viscoseseide oder Kupferammoniakseide vorliegt, da erstere zum Lösen mehr Zeit braucht. Man erwärmt dann 1 *g* des fein zerschnittenen Gewebes, das vorher appreturfrei gemacht, bei 105° getrocknet und 24 Stdn. bei 60—65% relativer Feuchtigkeit konditioniert worden ist, in einem geeigneten weithalsigen Kolben mit 150 *ccm* Reagens auf 70° und beläßt unter ständigem Rühren mittels eines mechanischen Rührers bei Viscoseseide 1 Stde., bei Kupferammoniakseide ½ Stde. im Wasserbad bei 70—80°, filtriert rasch durch einen Sintertiegel, preßt die ungelöste Baumwolle mit einem Glasstab aus und behandelt sie jetzt noch einmal mit weiteren 50 *ccm* Reagens 15—20 min in der gleichen Weise. Man saugt jetzt das Ungelöste ab, kocht es in 2—3 Anteilen ½ Stde. mit Wasser und spült mit kaltem Wasser nach. Den in einem gewogenen Sintertiegel gesammelten Rückstand trocknet man 24 Stdn. bei 105°, konditioniert wie oben und wägt.

K. Fresenius.

Über den Säuregehalt von Kunstseiden und seine Bestimmung hat M. Lüdtke[2]) schon früher berichtet und gezeigt, daß sämtliche Zell- und Farbstoffe in geringer Menge saure Substanzen organischer Natur und hochmolekularen Charakters enthalten, deren Säuregruppen normalerweise durch Kationen abgesättigt sind; Kunstseiden machen hierbei keine Ausnahme. Während er früher die durch 0,5%ige Salzsäure von Kationen befreiten Proben in ein Gemisch von Kaliumjodid und Kaliumjodat brachte und das durch die Säure freigemachte Jod titrierte, später mit n-Calciumacetatlösung die Säurezahl ermittelte und bei einer dritten Methode alkoholische Kaliumacetatlösung verwendete, schlägt Lüdtke[3]) jetzt folgende neue Methode vor: Man wägt etwa 1 *g* der Substanz (Trockenbestimmung in einem Parallelversuch) genau ab, durchtränkt einige Stunden mit 200 *ccm* Wasser, wobei leicht lösliche Substanzen entfernt werden, saugt auf einen Jenaer Glasfiltertiegel 1 G 3 ab, läßt das Fasermaterial ½ Stde. in 100 *ccm* 0,5%iger Salzsäure liegen, saugt auf den gleichen Filtertiegel ab und wäscht mit 650 *ccm* Wasser aus, indem man zuletzt die Probe 1—2 Stdn. mit Wasser bedeckt stehen läßt, wäscht dann abermals mit 650 *ccm* Wasser, saugt scharf ab und preßt mit einem Glasstab ab; man wägt nun den Tiegel mit den Fasern auf 0,1 *g* genau, bringt die Fasern in eine gut schließende trockene Pulverflasche und wägt den leeren Tiegel. Man kennt jetzt die Menge des

[1]) Annali Chim. Appl. **25**, 117 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2762 (1935). — [2]) Technolog. u. Chem. d. Papier- u. Zellstoffabrikation **31**, 37 (1934); Papierfabrikant **32**, 508, 529 (1934); Biochem. Ztschrft. **268**, 372 (1934). — [3]) Angew. Chem. **48**, 650 (1935).

anhaftenden Wassers. Zum Zellstoff in der Stöpselflasche läßt man nun genau 50 *ccm* n-Calciumacetatlösung (Calciumacetat, trocken, Merck) einfließen und läßt unter gelegentlichem Umschwenken ½ Stde. stehen, saugt die Flüssigkeit durch das eben benutzte Glasfilter in eine kleine trockene Saugflasche und titriert in 20 *ccm* des Filtrats die gebildete Säure mit 0,01 n-Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator und berücksichtigt dabei den Verbrauch der reinen Calciumacetatlösung an 0,01 n-Natronlauge, bezw. 0,01 n-Salzsäure, unter den gleichen Bedingungen. Man titriert bis zur eben beginnenden Rosafärbung, benutzt kohlensäurefreies Wasser und schließt die Luftkohlensäure aus, gegebenenfalls durch Einleiten von Stickstoff in die Gefäße. Die Calciumacetatlösung bewahrt man kühl auf, um Mikroorganismen fernzuhalten. Aus den mitgeteilten Tabellen sei nur herausgegriffen, daß gebleichte Baumwolle und daraus hergestellte Produkte viel niedrigere Säurezahlen zeigen, als aus Zellstoffen hergestellte, daß Viscoseseiden, die eine lange Reifezeit durchgemacht haben, hohe Säurewerte aufweisen und daß gefärbte Ware beträchtlich höhere Säurezahlen hat, so daß die Differenz der Säurezahlen der gefärbten und der ungefärbten Ware einen ungefähren Maßstab für die aufgenommene Farbstoffmenge geben kann. K. Fresenius.

Zur quantitativen Bestimmung des Chlors in der Rinde von Seidenkokons gibt G. Cola[1]) folgende Vorschrift: Man behandelt 10 *g* der Probe zweimal mit 250 *ccm* siedendem Wasser, verdampft die vereinigten Auszüge nach Zusatz von etwas Kalkmilch auf dem Wasserbad zur Trockne, brennt den Rückstand mit 3 *g* Natronkalk weiß, löst ihn in 200 *ccm* Wasser und 30 *ccm* konz. Salpetersäure und bestimmt nach dem Abkühlen das Chlor titrimetrisch. Die so bei zahlreichen Seiden festgestellten Chlorwerte betragen im Mittel 0,03—0,05%.

K. Fresenius.

Die Methodik der Beurteilung von Leinengeweben nach der chemischen Analyse besprechen R. Ossipowa und R. Straussberg[2]). Erforderlich für Rohgewebe ist die Bestimmung des Stickstoffs, der Wachsstoffe und der Hypochloritzahl, für Halbweißware außerdem die Feststellung der Viscosität und des Weißgehaltes, bei Weißware zudem die Ermittlung der Kupferzahl. K. Fresenius.

Über die Analyse von Textilfasergemischen hat R. T. Mease[3]) gearbeitet. Seitdem gefordert wird, daß alles Gewebe seinem Wollegehalt entsprechend bezeichnet wird, sind Bestimmungsmethoden der verschiedenen Fasersorten eine dringende Notwendigkeit geworden. Der Verfasser erörtert zunächst ausführlich die Frage: „Was soll bestimmt werden?" Die Ausdrücke „Wolle" und „Baumwolle" können Rohprodukte oder Endprodukte vollständiger Reinigung sein; Verkäufer und Verbraucher können daher darüber sehr verschiedener Ansicht sein,

[1]) Boll. uff. R. Staz. sperim. Seta **4**, 81 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2472 (1935). — [2]) Flachs-Hanf-Jute-Ind. (russ.) **5**, 22 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3179 (1935). — [3]) Americ. Dyestuff Reporter **24**, 94 (1935).

was z. B. unter einem 50%igen Wollfabrikat zu verstehen ist. Der Analytiker hat also Wege zu suchen, die verschiedenen Fasersorten einer Mischung auseinander zu sondern oder gewisse Bestandteile zu isolieren, welche eine bestimmte Beziehung zu der betreffenden Faser haben, deren Menge bestimmt werden soll. Eine physikalische Trennung ist wohl nicht möglich, wenn z. B. die Bestandteile nicht in getrennten Garnen vorhanden sind, also nicht durch Zertrennen eines Gewebemusters gewonnen werden können. Die Wolle-Baumwolle-Textilstoffe sollen hier ausführlicher behandelt werden, da sie die am meisten zu untersuchenden Stoffe sind. Sie bestehen aus a) Wollfaser (Protein), b) Baumwollfaser (Cellulose), c) natürlichen Ölen, Wachsen und anderen Bestandteilen der Rohware, welche beim Herstellen der Stoffe nicht völlig entfernt wurden, d) Ölen, Seifen, Wachsen, Stärke, Ton und anderen Stoffen, welche als Leim- und Appreturmittel zugesetzt werden, e) abgebauten Protein und Cellulose, wie sie aus irgendeiner Ursache entstehen. Dazu kommt noch eine gewisse Menge Feuchtigkeit, von der je eine bestimmte Menge zur Wolle, zur Baumwolle und zu den Beimengungen gehört. Der Analytiker kann aus diesen Gemischen nicht die Wollfaser allein samt ihrer zugehörigen Beimengungen herausnehmen und ebensowenig die Baumwolle isolieren oder die Leim- und Appreturmittel. Auch der Schwefel- oder Stickstoffgehalt kann nicht als charakteristischer konstanter Bestandteil bestimmt und betrachtet werden, so daß er als Maß für den Fasergehalt der Mischung betrachtet werden könnte. Aber der Analytiker kann das Wollprotein und die Baumwollcellulose isolieren und wägen und so sich dem Problem der Bestimmung nähern; er wird zunächst alle fremden Beimengungen entfernen, dann eines der beiden Fasermaterialien quantitativ herauslösen und die zurückbleibende Menge des anderen Fasermaterials wägen. Aus der Differenz die Menge der gelösten Faser zu errechnen, ist natürlich unsicher, wie jede Bestimmung durch Differenz, und eine besondere Bestimmung des anderen Materials ist vorzuziehen. Man wird also z. B. das vorgereinigte Fasergemisch mit heißer verdünnter Natron- oder Kalilauge behandeln und so sowohl Wollkeratin als auch seine Abbauprodukte, und Abbauprodukte und Wachse der Baumwollfaser lösen, wobei als zu wägender Rückstand die Baumwollcellulose bleibt. Aus einer zweiten Probe wird man die Baumwolle durch Behandeln mit Schwefelsäure oder besser Aluminiumchlorid und Abtrennen der so abgebauten Cellulose abscheiden und die zurückbleibende Wolle wägen. Die Resultate mit Schwefelsäure fielen zu hoch aus, da die Wolle hartnäckig Schwefelsäure festhält, dagegen wurden mit Aluminiumchlorid Resultate erhalten, die $\pm 1\%$ des anwesenden Wollproteins wiederfinden ließen; diese Arbeitsweise wird zu allgemeinem Gebrauch empfohlen. — Mischungen, die neben Wolle und Baumwolle noch Celluloseacetatseide, Seide und Viscoseseide enthalten, werden einem Verfahren unterworfen, das die American Society for Testing Materials als Versuchsnormale angegeben hat; dieses ist vom Verfasser nur wenig abgeändert worden. Man löst zunächst die Celluloseacetatseide mit Aceton aus der

Mischung heraus und bestimmt sie durch Differenzwägung. Sodann löst man die Seide durch eine wäßrige Calciumrhodanidlösung (D 1,2) durch 15 min lange Behandlung bei 70° C heraus und bestimmt auch sie durch Differenzwägung. Regenerierte Celluloseseide wird durch 15 min lange Behandlung bei 70° C mit einer Calciumrhodanidlösung (D 1,35) bestimmt. Eine Phase dieses Verfahrens, über welche die Arbeiten noch im Gange sind, ist die Wirkung des Rhodanids auf die verschiedenen Arten regenerierter Celluloseseiden. Gewöhnliche Viscoseseide scheint leichter löslich zu sein, als einige andere Arten. Hochglanzviscoseseide macht ziemliche Schwierigkeiten bei der Herstellung einer filtrierbaren Lösung. Eine andere Schwierigkeit ist die Wirkung des Zwirnens und Webens: zu fest gezwirnte Garne und zu dicht geflochtene Gewebe quellen und widerstehen der Lösung: man kann durch Zerfasern und Rühren diese Schwierigkeiten überwinden.

Der Verfasser gibt eine tabellarische Übersicht der Löslichkeitsverhältnisse der verschiedenen gereinigten Fasern, die nach den Bedingungen der Methoden behandelt worden sind.

Reagenzien	Acetatseide	Seide	Viscoseseide	Baumwolle	Wolle
Aceton	löslich	1%	1%	1%	1%
Calciumrhodanidlösung (D 1,2)	—	löslich	0,5%	0,3%	1%
Calciumrhodanidlösung (D 1,36)	—	—	löslich	1% mercerisierte Baumwolle 3%	1%
5%ige Kalilauge	—	—	—	0,3%	löslich
Schwefelsäure (etwa 72%ig)	—	—	—	löslich	10%
Aluminiumchlorid-Carbonisation	—	—	—	zerstört	0,3%

Bei Auswahl der Methode spielt der Zeit- und Müheaufwand gegenüber dem Zweck der Bestimmung eine wichtige Rolle. Am besten stellt man sich bekannte Probemischungen her und prüft an diesen das Verhalten der Reagenzien: eine allgemein gültige Methode aufzustellen, hält der Verfasser für unmöglich, auch läßt sich keine feste Vorschrift zur Entfernung der Verunreinigungen, der Beimengungen, der Leim- und Appreturmittel geben: die Zuverlässigkeit der Ergebnisse läßt sich nur durch häufige Kontrolle steigern und befestigen. Grundsätzlich soll man aber mit getrockneten Mustern arbeiten und einwandfreie Bezeichnungen verwenden, als „Wollkeratin", „Baumwollcellulose" oder „Naturseide", „Baumwolle", „Wolle", „Seide". K. Fresenius.

Einige Eigenschaften von chlorierter Wolle und die Bestimmungen von Schäden an gestrickten chlorierten Wollwaren beleuchten S. R. Trotman, H. S. Bell und H. Saunderson[1]). Der Abnutzungswiderstand,

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **53**, 267 T (1934).

d. h. die Haltbarkeit von gechlorten Wollwaren, wird durch eine Reihe von Faktoren bestimmt, wie Festigkeit, Dehnbarkeit, Veränderlichkeit oder Abbau des Wollproteins, Löslichkeit in verdünnten Alkalien und Säuren, Anwesenheit oder Fehlen der Schutzoberhaut, und es ist schwierig, eine Prüfungsmethode für alle diese Faktoren zu finden. In der Praxis ist die Bestimmung einer „Bauschädigung" aufgebaut auf der Bestimmung des Gehalts an Fasern, deren Epithelschuppenbelag mikroskopisch untersucht wird. Die Zerstörung der Epithelzellen ist großenteils eine Wirkung der Überchlorierung, die eine Änderung des Rindenproteins einleitet. Nach der „Allgemeinen Vorschrift" zieht man aus einem Stoffabschnitt Garnfäden heraus, breitet sie aus, bringt sie in Wasser, prüft und teilt dann in 3 Klassen ein: kein Schaden = 0, beginnender Schaden = ½ und stark geschädigt = 1. Diese Einteilung ist nur eine sehr rohe, denn der Abbau kann z. B. sehr weit vorgeschritten sein, ohne daß die Oberfläche schadhaft erscheint, und umgekehrt kann bei unvollständigem Eindringen der Chlorierungsflüssigkeit die Oberhaut stark geschädigt erscheinen, während der Kern nahezu unverletzt ist. Bestimmungen der Dehnbarkeit und Festigkeit geben, wenn sie mit aus dem Gewebe herausgezogenen Garnfäden ausgeführt werden, brauchbarere Werte. Eine Schädigungsmaßmethode hat C. Rimington[1]) angegeben; sie stützt sich auf die Paulysche Reaktion geschädigter Fasern mit diazotierter Sulfanilsäurelösung: 0,1 *g* Wolle wird mit 15 *ccm* einer 9%igen Sodalösung eingeweicht und mit 15 *ccm* diazotierter Sulfanilsäurelösung versetzt. (Das Reagens bereitet man durch Mischen von 10 *ccm* 10%iger Lösung von Natriumsulfanilat mit 5 *ccm* 8%iger Natriumnitritlösung, wozu man 2 *ccm* konz. Salzsaure vom Rande des Gefäßes herab zufließen läßt, durch leichtes Umschwenken mischt und vor dem Gebrauch 1 min stehen läßt.) Nach „genau" 10 min wird die Wolle herausgenommen, sorgfältig mit Wasser gespült, in einen Reagiercylinder übergeführt und mit 10%iger Natronlauge versetzt. Der Cylinder wird dann „genau" 5 min in kochendes Wasser getaucht. Die entstehende rötliche Lösung wird in einen Meßkolben gebracht und mit Wasser auf Marke aufgefüllt. Die Farbe dieser Lösung vergleicht man mit einer 0,1%igen Lösung von New Acid Brown S (J.C.J.). Wenn 0,1 *g* Wolle so behandelt und zu 25 *ccm* aufgefüllt eine Lösung von der gleichen Farbintensität wie der genannte Farbstoff in 0,1%iger Lösung gibt, so entspricht die Schädigung 100 Einheiten. *Beispiel:* Ist W das Gewicht des Wollmusters, S das Volumen der benutzten Farbstofflösung und beträgt das Gesamtvolumen 25 *ccm*, so ist die Schädigung: $100 \times \frac{S}{25} \cdot (0{,}1)\,W = \frac{S}{W} \times 0{,}4$ Einheiten. Bei Abänderung der oben angebenen Bedingungen werden die Resultate unzuverlässig. C. H. Edwards[2]) ersetzt deshalb den von C. Rimington gewählten Farbstoff durch eine Lösung, welche 292,5 *ccm* einer 0,1%igen Lösung von Polar Brillantrot enthält, die man mit 1 *l* der ursprünglichen Farbstofflösung mischt; mit abnehmendem Schädigungsgrad nimmt auch

[1]) Journ. Text Inst. **21**, T 237 (1930). — [2]) Journ. Text Inst. **24**, T 1 (1933).

die Empfindlichkeit der Methode ab, sie ist also kein Ersatz für die mikroskopische Prüfung. Der Verfasser hofft, daß es gelingt, eine quantitative Bestimmungsmethode auf die Löslichkeit der Wolle in Natronlauge zu gründen. S. R. Trotman[1]) stellt die charakteristischen Haupteigenschaften der gechlorten Wolle wie folgt, zusammen: a) die zunehmende Löslichkeit in verdünnten Alkalien und Säure, b) die zunehmende Verwandtschaft zu Wasser, c) die veränderte Verwandtschaft zu Farbstoffen, d) den abnehmenden Schwefelgehalt und e) wahrscheinlich einen abweichenden isoelektrischen Punkt. Davon sind isoelektrischer Punkt und Schwefelgehalt zu unbestimmt, um von großem Wert zu sein; der wahre isoelektrische Punkt von Wolle ist niemals festgestellt worden, wahrscheinlich wechselt er mit der Natur der Wolle und mit den mit ihm vorgenommenen Prozessen. Obgleich das Chloren den Schwefelgehalt der Wolle herabsetzt, so ist seine Bestimmung nur von geringem Wert, wenn nicht auch der Schwefelgehalt der ursprünglichen ungechlorten Wolle bekannt ist. Trotman[1]) zeigt, daß während ungechlorte oder ungeschädigte Wolle nur in geringem Maß von 0,1 n-Sodalösung oder von Essigsäure angegriffen wird, sich gechlorte Wolle in einem vom Schädigungsgrad abhängigen Maß löst. Die Bestimmung geschieht durch 12stündiges Einweichen einer gewogenen Menge des Musters in einem bestimmten Volumen 0,1 n-Sodalösung bei gewöhnlicher Temperatur, Filtrieren der Flüssigkeit durch Glaswolle und Bestimmung des Stickstoffs in einem aliquoten Teil des Filtrats entweder nach der Kjeldahlmethode oder colorimetrisch mittels der Biuretreaktion, indem man die Farbe gegen bekannte Mengen Wolle oder durch eine Normal-Alizarin-Delphinol S.E.N. und Milling Scarlet B-Lösung nach S. R. Trotman und G. N. Gee[2]) vergleicht. Eine Abänderung dieser Bestimmung hat O. Sauer[3]) vorgeschlagen: 0,5 *g* des Musters werden mit 40 *ccm* Wasser, 50 *ccm* 1%iger H_2O_2-Lösung und 10 *ccm* 0,5 n-Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur 3 Tage lang behandelt, die Flüssigkeit wird filtriert und der gelöste Stickstoff wie oben bestimmt. Verdünnte (0,1 n-) Essigsäure löst auch mehr gechlorte wie ungechlorte Wolle. Die Bereitwilligkeit, mit der gechlorte Wolle von Wasser benetzt wird, ist wohl bekannt. Überchlorierte Muster netzen sich sehr rasch mit kaltem Wasser und bekommen einen besonderen Griff. Das Färben gechlorter Wolle hat stets Schwierigkeiten bereitet: die Farbtöne werden bei gechlorter Wolle tiefer und oft ungleich, weshalb meist vor der Chlorbehandlung gefärbt wird, obgleich die dazu brauchbaren Farbstoffe an Zahl nur beschränkt sind; nur die chlorfesten Farben sind verwendbar. Die Verfasser haben ein im Original einzusehendes Verfahren ausführlich beschrieben über das Färben, Bleichen und Untersuchen gefärbter und gechlorter Wolle, aus dem hervorgeht, daß saure und basische Farbstoffe von Wolle in dem Maße ihrer Schädigung aufgenommen werden. Direkte Farbstoffe werden von ungeschädigter Wolle überhaupt nicht aufgenommen. Beim

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **41**, 219 T (1922). — [2]) Journ. Soc. Dyers Colourists **48**, 232 (1932). — [3]) Ztschrft. f. angew. Chem. **29**, 424 (1916); vergl. diese Ztschrft. **57**, 50 (1918).

Kochen nimmt gechlorte Wolle viel mehr Farbstoff auf. Wird mit Tonerde, Chrom und Zinn gebeizt und mit Hämatin gefärbt, so liefern gechlorte Wollmuster tiefere Färbungen mit dem wachsenden Chlorierungsgrad, langsam bei niedriger, schneller bei höherer Temperatur. Von Küpenfarbstoffen läßt sich gechlorte Wolle z. B. mit Indigo, welcher mit Natriumhydrosulfit reduziert wurde, in Gegenwart von verdünnter Natronlauge im kalten Bad färben.

Die Beobachtung der Affinität gechlorter Wolle für Farbstoffe führte zu einer Methode der quantitativen Bestimmung des Chlorungs- oder Schädigungsgrads. Ein Versuch, den Färbegrad nach Stufen mikroskopisch festzustellen, führte nicht zum Ziel; bessere Erfolge ergaben sich, als man auf Grund der Erkenntnis, daß die Farbstoffaufnahme direkt proportional dem Schädigungsgrad ist, mit einer gemessenen Menge einer Normalfarbstofflösung färbte und den nicht adsorbierten Farbstoffrest colorimetrisch bestimmte. Schließlich wurde mit Indigocarmin gearbeitet, was den Vorzug hat, daß man den Farbstoffrest mit n-Permanganatlösung genau titrieren kann. Es wird folgende Vorschrift gegeben: 2 *g* des in kleine Stücke geschnittenen Musters oder aufgezogenen Gewebes werden 4 Stdn. bei Zimmertemperatur mit 100 *ccm* Lösung, die 0,04 Millimol Indigocarmin und genügend Salzsäure enthalten, um die Konzentration auf 0,005 n zu bringen, eingeweicht. Nach 4 Stdn. filtriert man durch einen Bausch Glaswolle und wäscht die Wolle einigemal mit kaltem Wasser aus, säuert Filtrat und Waschwässer mit Schwefelsäure an, verdünnt mit kaltem Wasser auf 500 *ccm* und titriert in einer Porzellanschale mit 0,01 n-Permanganatlösung (1 *ccm* = 0,00116 *g* Indigocarmin). Man erspart Zeit, ohne die Resultate zu beeinflussen, wenn man einen aliquoten Teil des Filtrats titriert. Man sieht, daß unbehandelte Wolle nicht mehr als 0,61 Millimol Indigocarmin absorbiert, während 1 Millimol auf 100 *g* als das Maximum für ein gut gechlortes Fabrikat gilt. Zu bemerken ist, daß die Absorption von Indigocarmin abnimmt, wenn die Wollschädigung 50% überschreitet. Der Versuch, Schädigungs- und Chlorierungsgrad von Wolle durch die Verwandtschaft zu Wasser festzustellen, ergab keine direkten Vergleichszahlen, doch wurde festgestellt, daß bei mäßiger Schädigung oder Chlorierung die Affinität mit der Schädigung steigt, aber bei Überchlorierung abnimmt. Endlich wurde festgestellt, daß chlorierte Wolle leichter von Alkali angegriffen wird als unchlorierte; diesem Angriff geht ein bemerkenswertes Anschwellen voraus und das angefeuchtete Muster hält mehr Wasser fest, als es ohne Alkali festhalten würde; doch zeigten Versuche, daß weder die Löslichkeit in Sodalösung noch die Menge der festgehaltenen Lösung eine direkte Beziehung zur Schädigung hatten. K. Fresenius.

Zur Bestimmung spontaner Verderbnis von Wolle und Baumwolle schreibt Rinoldi[1]): Zur Untersuchung von Wolle auf beginnende Zersetzung eignen sich sehr gut die Verfahren von Pauly und Becke. Der Nachweis des gleichen Zustandes bei Baumwolle wird vom Verfasser

[1]) Boll. Laniera **49**, 185 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3327 (1935).

wie folgt ausgeführt: Beim Kochen von Baumwolle (I) mit 3%iger Natronlauge (5 min lang) zeigt eine Gelbfärbung die Gegenwart von Oxy- und Hydrocellulose an. Einlegen von (I) in eine verdünnte Lösung von Neßlers Reagens, nach 10 min mit Wasser waschen: Gegenwart von Oxycellulose bewirkt Gelbfärbung. Einlegen von (I) in frisch bereitete ammoniakalische Silbernitratlösung: Oxy- und Hydrocellulose bewirken eine Gelbbraunfärbung innerhalb 10 min, während unzersetzte Cellulose auch noch nach 1 Stde. farblos ist. Basische Farbstoffe, z. B. Methylenblau, färben Oxycellulose stark an, ebenso verhält sich Diazolblau N.F.F.

K. Fresenius.

Eine Methode zur Analyse von Waschpulvern mit Fällmitteln bringt J. Ginsburg[1]). Die Einwage von 2,5 bis 3,0 *g* wird mit 100 *ccm* 60%igem Alkohol behandelt, die Lösung durch ein gewogenenes Filter in einen Heißwassertrichter dekantiert, die Alkoholbehandlung bis zur Lösung von Seife und Soda wiederholt; in 60%igem Alkohol setzt sich der Ton leichter ab. Das Filter mit den Kaolinresten wird mit der Hauptmenge des Kaolins vereinigt, bei 105° C getrocknet und gewogen und die wäßrige alkoholische Lösung nach Verdünnen mit 2 Raumteilen Wasser mit 0,5 n-Salzsäure (Methylorange) titriert. Die Säuren werden mit verdünnter Salzsäure ausgeschieden und mit Äther ausgezogen. Die neutrale ätherische Lösung der Fettsäuren wird mit 1 Raumteil Alkohol vermischt und mit alkoholischer 0,5 n-Kalilauge titriert. Durch Abzug der zur Titration der Seifen erforderlichen Menge 0,5 n-Salzsäure erhält man bei Abwesenheit von freiem Alkali und Wasserglas die der Soda entsprechende Anzahl *ccm* 0,5 n-Salzsäure. K. Fresenius.

Die Bestimmung der Waschkraft von Waschmitteln hat A. van der Werth[2]) bearbeitet. Nach kritischer Betrachtung früherer Arbeiten, besonders in Veröffentlichungen von E. Götte[3]) vertritt der Verfasser die Ansicht, daß für die Ermittlung der Waschkraft am wichtigsten ist: die Bestimmung 1. der dreiminutlichen Schaumzahl, 2. der Tropfenzahl der Waschmittellösung gegenüber einer nicht in Wasser löslichen Flüssigkeit, 3. der Untersinkzeit eines aus Wolle, Leinen, Seide, Kunstseide und Baumwollefäden bestehenden Lappens in der Waschmittellösung. Alle drei Faktoren sind bei 20° und bei 80° C zu bestimmen.

K. Fresenius.

---

[1]) Öl- u. Fett-Ind. (russ.) **10**, Nr. 8, 40 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3071 (1935). — [2]) Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **30**, 588 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 3410 (1934). — [3]) Kolloid-Ztschrft. **64**, 222 (1933); Chem. Zentrbl. **104**, II, 2342 (1933).

Über den Nachweis von Äthylvanillin (Bourbonal).

Von

P. Stadler und K. Wagner.

Mitteilung aus dem Chemischen Untersuchungsamt der Stadt Pforzheim.

[Eingegangen am 21. Januar 1937.]

Seit einigen Jahren gelangt bekanntlich neben dem Methyläther des Protocatechualdehyds auch dessen Äthyläther unter dem Namen Bourbonal in den Handel. Dieses Erzeugnis zeichnet sich gegenüber dem Vanillin durch einen etwa 4mal stärkeren vanilleartigen Geruch aus. Ein Teil der Vanillinzuckerhersteller soll schon seit einiger Zeit dazu übergegangen sein, wegen der größeren Ergiebigkeit Bourbonal an Stelle von Vanillin zu verarbeiten, wobei es dahingestellt sein mag, ob ein solcher Zucker noch als Vanillinzucker bezeichnet werden darf. Da Bourbonal zudem teurer als Vanillin ist, besteht die Möglichkeit, daß geringere Mengen als 1% (d. i. der in Deutschland vorgeschriebene Mindestgehalt an Vanillin in Vanillinzucker) für den Zucker Verwendung finden mit der Begründung, daß ein „Vanillinzucker" mit 0,25% Bourbonalgehalt denselben Würzwert habe wie ein 1%iger Vanillinzucker.

Nachdem die Herstellung von echtem Vanillezucker aus den Schoten in Zukunft wohl ganz unterbleiben wird[1]), dürfte die Verwendung von Bourbonal noch zunehmen. Es stellt sich daher für den Lebensmittelchemiker die Notwendigkeit heraus, feststellen zu können, welcher der beiden Aldehyde gegebenenfalls vorliegt.

Die übliche Titriermethode zur Bestimmung des Vanillins versagt, wie später gezeigt werden wird. Über Reaktionen zur Unterscheidung von Vanillin und Bourbonal haben wir in der Literatur sehr wenig gefunden. Eine Herstellungsfirma teilte uns mit, daß ihr überhaupt keine derartigen Reaktionen bekannt seien. C. Griebel[2]) gibt an, daß Bourbonal sich mit alkoholischer Kalilauge intensiv gelb färbt, während Vanillin farblos bleibt. Wir mußten feststellen, daß das uns vorliegende reine Vanillin ebenfalls schwache Gelbfärbung zeigte, so daß eine sichere Unterscheidungsmöglichkeit, besonders in Zuckerverreibungen, auf diesem Weg nicht gegeben ist. Ebenso versagte mehr oder weniger die Reaktion nach

[1]) Verfg. Rd. Erl. d. R. u. Pr. M. d. I. IV b 4874 35. — [2]) Handbuch der Lebensmittelchemie VI, S. 465 (1934).

E. Nickel[1]), da sie nur bei ganz geringen Substanzmengen einen Unterschied erkennen läßt, indem Vanillin zuerst farblos bleibt, später weinrot wird, während bei Bourbonal sofort eine gelbe Farbe auftritt, die dann ebenfalls in Weinrot übergeht. Bei größeren Substanzmengen erscheint nach Zusatz des Reagenses sofort in der Wärme bei beiden Substanzen eine weinrote Farbe.

Die hier beschriebenen Versuche sollten dazu dienen, eine Reaktion ausfindig zu machen, die einwandfrei den Nachweis von Bourbonal gestattet, und ferner quantitative Bestimmungsmethoden auszuarbeiten.

Zunächst prüften wir alle uns bekannt gewordenen Reaktionen für Vanillin nach und stellten gleichzeitig fest, wie sich Bourbonal mit den entsprechenden Reagenzien verhielt. Die Resultate sind aus der Tabelle (S. 163) zu ersehen.

Neue Reaktionen zum Nachweis von Bourbonal.

1. Eisenchlorid, das bekanntlich mit Vanillin in der Kälte eine Blaufärbung gibt, verhält sich gegen Bourbonal ebenso. Es konnte jedoch festgestellt werden, daß die Beständigkeit dieser Färbungen verschieden groß ist. Während beim Erwärmen auf 60° im Wasserbad bei Vanillin die Blaufärbung bestehen bleibt, schlägt sie bei Bourbonal nach etwa 2 Minuten in Gelb um.

2. Hydrazinsulfat und Salzsäure rufen nach J. J. J. Dingemans[2]) in Vanillinlösungen sofort einen voluminösen, gelben Niederschlag hervor, während sich in Bourbonallösungen nur langsam eine krystalline, gelbe Fällung bildet. Unter dem Mikroskop besteht der Vanillinniederschlag (Abb. 14, S. 164) aus gelben, ganz feinen, haarartigen Nadeln, der Bourbonalniederschlag (Abb. 15, S. 164) aus schwachgelben, dünnen, teils geraden, teil gebogenen, spießigen Einzelkrystallen oder Rosetten. Unter der Quarzlampe ist der Unterschied sehr deutlich, da der Vanillinniederschlag eine starke gelbe Luminescenz zeigt, die bei Bourbonal ausbleibt.

3. Ein geeignetes Reagens fanden wir auch in p-Nitrophenylhydrazin. In kalt gesättigter Lösung ruft es sowohl in Vanillin- als auch Bourbonallösungen in der Kälte allmählich gelbbraune Niederschläge hervor, die sich durch ihre Krystallform deutlich unterscheiden (Abb. 16, S. 165). Der erstere besteht unter dem Mikroskop aus schwach gelben, gekerbten meist rosettenförmig angeordneten Nadeln, der Bourbonalniederschlag dagegen in der Hauptsache aus orangegelben, sehr charakteristischen, sichel- oder S-förmigen Gebilden, die meist nicht in einer Ebene liegen (Abb. 17, S. 165). Auch korkzieherartige Bänder kommen vor.

---

[1]) H. Kreis und J. Studinger, Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **55**, 428 (1928); vergl. diese Ztschrft. **76**, 479 (1929). — [2]) Chem. Weekbl. **27**, 694 (1930); vergl. diese Ztschrft. **90**, 396 (1932).

Tabelle.

Reaktionen mit	Vanillin	Bourbonal
Orcin oder Phloroglucin-Schwefelsäure [Handbuch der Lebensmittelchemie, VI, S. 462 (1934)]	carminrot	carminrot
Thymol-Salzsäure und Kaliumchlorat (a. a. O.)	carminrot	carminrot
Resorcin-Salzsäure, bezw. Schwefelsäure [H. Schellbach und Fr. Bodinus, Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **36**, 187 (1918); vergl. diese Ztschrft. **72**, 463 (1927)]	rot	rot
p-Phenylendiaminchlorhydrat [S. Rothenfußer, Handbuch der Lebensmittelchemie, VI, S. 462 (1934)]	gelb	gelb
Pyrogallol + Weingeist + 25%ige Salzsäure [H. Hager, Handbuch der pharmazeutischen Praxis, II, S. 902 (1927)]	blauviolett	blauviolett (etwas stärker)
Weingeistige Kalilauge (Handbuch der Lebensmittelchemie, VI, S. 465 (1934)]	schwachgelb	gelb
Salpetersäure [J. Mc Lang, vergl. diese Ztschrft. **71**, 210 (1927)]	gelb	gelb
Quecksilbernitratlösung (V. Zanotti, Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **60**, 559 (1930)]	blau	blau (langsam)
Quecksilber + Salpetersäure [G. Reif, Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **54**, 90 (1927); vergl. diese Ztschrft. **74**, 222 (1928)]	violett	violett
Benzidin-Eisessig [P. N. van Eck, vergl. diese Ztschrft. **71**, 208 (1927)]	dunkelorangerot	dunkelorangerot
Dimethylhydroresorcin + Eisenchlorid [A. Bernardi und M. Tartarini, vergl. diese Ztschrft. **71**, 209 (1927)]	gelbbraun	gelbbraun
Iso-Butylalkohol + Schwefelsäure [Th. v. Fellenberg, Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **6**, 273 (1915); vergl. diese Ztschrft. **62**, 413 (1923)]	blaurot	blaurot
Bromwasser + Eisensulfat [F. X. Moerk, vergl. diese Ztschrft. **32**, 242 (1893)]	blaugrün	blaugrün
Phosphorwolfram-Phosphormolybdänsäure [O. Folin und W. Denis, Journ. Ind. Eng. Chem. **4**, 670 (1912)]	grünblau	grünblau
Vanadinsäure [J. Grüss, vergl. diese Ztschrft. **66**, 74 (1925)]	rotbrauner Niederschlag	rotbrauner Niederschlag
p-Bromphenylhydrazin [J. Hanuš, vergl. diese Ztschrft. **47**, 771 (1908)]	gelblichweißer Niederschlag	gelblichweißer Niederschlag
Dinitrophenylhydrazin kalt ges. Lösung	allmähl. ger. rotbrauner Niederschlag	rotbrauner Niederschlag

Mittels p-Nitrophenylhydrazins konnten wir an der verschiedenen Krystallform auch Mischungen der beiden Aldehyde miteinander erkennen.

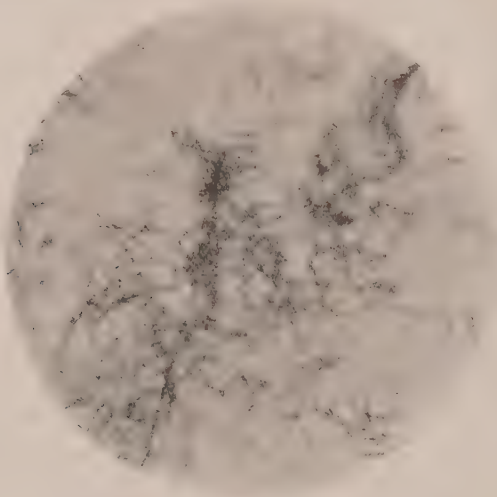


Abb. 14. Vanillin + Hydrazinsulfat.

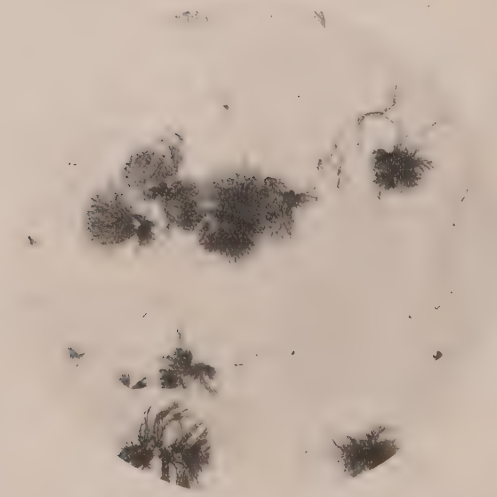


Abb. 15. Bourbonal + Hydrazinsulfat.

Will man den Nachweis von Vanillin oder Bourbonal in Gemischen mit Zucker, Stärke usw. erbringen, so bedient man sich zweckmäßigerweise der Sublimation im Mikrobecher. Man sublimiert direkt in eine

kalt gesättigte p-Nitrophenylhydrazinlösung und stellt dann die Krystallform fest. Zu bemerken ist hierbei, daß die Sublimation bereits bei 55° einsetzt.

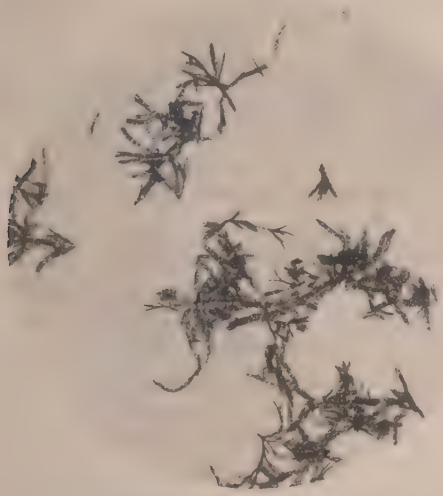


Abb. 16. Vanillin + p-Nitrophenylhydrazin.

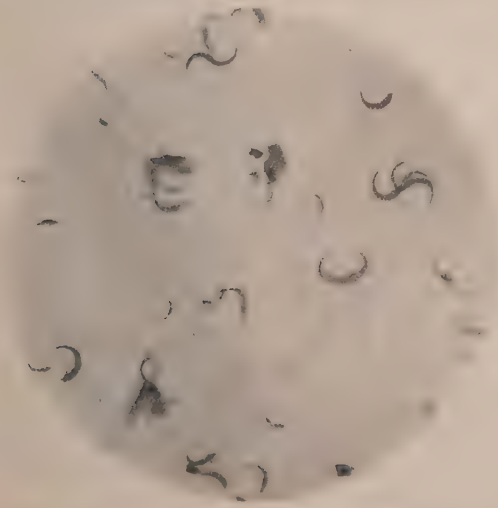


Abb. 17. Bourbonal + p-Nitrophenylhydrazin.

4. Mischt man 2 *ccm* einer etwa 0,1%igen Lösung von Vanillin, bezw. Bourbonal in Wasser mit 1 Tropfen einer 1%igen Natriumnitritlösung, gibt dann 2—3 Tropfen konz. Salpetersäure hinzu und erwärmt bis zum

deutlichen Sieden, so scheidet sich beim Abkühlen und Schütteln nur bei Bourbonal, nicht aber bei Vanillin nach kurzer Zeit ein weißer Niederschlag ab. Die Versuchsbedingungen müssen genau eingehalten werden. Für Vanillin-, bezw. Bourbonalzucker empfehlen wir folgende Ausführungsform:

0,5 *g* des betreffenden Zuckers werden in 5 *ccm* Wasser gelöst. In der Kälte gibt man dann 0,2 *ccm* einer 1%igen Natriumnitritlösung und 3 Tropfen konz. Salpetersäure hinzu. Man beläßt dieses Gemisch 5 Minuten im siedenden Wasserbad und kühlt hierauf schnell ab. Bei Bourbonalzucker entsteht dann beim Schütteln nach kurzer Zeit ein starker weißer Niederschlag.

Quantitative Bestimmungsmethoden für Bourbonal.

1. Die übliche Titrationsmethode für Vanillin von P. Welmans[1]) kann zur Unterscheidung von Bourbonal nicht herangezogen werden, da Vanillin für 0,1 *g* etwa 6,6 *ccm* 0,1 n-Natronlauge verbraucht, 0,1 *g* Bourbonal dagegen nur 6,0 *ccm*. Man kann also bei Anwendung dieser Methode zu Fehlschlüssen gelangen, wenn man einen „Vanillinzucker", der in Wirklichkeit Bourbonalzucker ist, titriert und die verbrauchten *ccm* Natronlauge (z. B. 6,0) mit dem Vanillinfaktor 0,0152 multipliziert, während der Bourbonalfaktor 0,0166 ist. Man würde nur 6mal 0,0152 = 0,091 *g* Vanillin finden, während tatsächlich 6mal 0,0166 = 0,1 *g* Bourbonal vorhanden ist.

Zur quantitativen Ermittlung von Bourbonal allein ist die Titrationsmethode gut brauchbar, wobei wir Phenolphthalein dem von J. Pritzker und R. Jungkunz[2]) vorgeschlagenen Thymolphthalein-Indikator vorziehen. Die von anderer Seite beobachtete Adsorption von Natronlauge durch Zucker bei der Titration (Privatmitteilung) fanden wir nicht bestätigt, da Vanillin- und Bourbonallösungen mit und ohne Zuckerzusatz genau den gleichen Verbrauch an Natronlauge zeigten.

2. Die von J. Hanuš[3]) empfohlene Bestimmung des Vanillins mittels p-Bromphenylhydrazins läßt sich sicher auch für Bourbonal anwenden; wir prüften sie nicht nach, da uns die folgende Methode einfacher erschien:

3. m-Nitrobenzhydrazid nach Hanuš erweist sich in der Modifikation von J. Pritzker und R. Jungkunz[4]) als sehr geeignet zur quantitativen Bestimmung. Man erhält einen gut filtrierbaren Niederschlag von gelber Farbe. Der Umrechnungsfaktor beträgt 0,5046. Wir erhielten aus 0,1 *g* Bourbonal 0,2012 *g* Kondensationsprodukt, das, mit dem genannten Faktor multipliziert, 0,101 *g* Bourbonal ergibt.

---

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **47**, 648 (1908). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **55**, 440 (1928); vergl. diese Ztschrft. **76**, 479 (1929). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **3**, 531 (1900); vergl. diese Ztschrft. **47**, 771 (1908). — [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **55**, 424 (1928); vergl. diese Ztschrft. **76**, 475 (1929).

4. Die Methode von F. X. Moerk[1]) mit Bromwasser und Eisensulfat eignet sich gut zur raschen colorimetrischen Bestimmung von Bourbonal.

5. Refraktometrie: E. Arbenz[2]) bestimmte in Aceton gelöstes Vanillin refraktometrisch. Zwischen Vanillin- und Bourbonal-Acetonlösungen ist bezüglich der Lichtbrechung kaum ein Unterschied festzustellen; die Methode ist daher für Bourbonal anwendbar: Wir fanden, daß 1^0 Brechungszunahme 0,168 *g* Bourbonal in 100 *ccm* entspricht.

Zusammenfassung.

1. Es wird auf die Notwendigkeit hingewiesen, bei der Untersuchung von Vanillinzucker festzustellen, ob Vanillin oder Bourbonal vorliegt.

2. Die gebräuchlichen Reaktionen für Vanillin wurden zusammengestellt; ihre Eignung wurde auch für Bourbonal nachgeprüft.

3. Es werden einige neue, schnell ausführbare, für Bourbonal charakteristische Reaktionen angegeben.

4. Vanillinbestimmungsmethoden wurden für den quantitativen Nachweis von Bourbonal nachgeprüft und geeignet befunden.

Absorptionsspektren erlaubter künstlicher organischer Farbstoffe.

Von

H. Mohler und H. Forster.

Aus dem Chemischen Laboratorium der Stadt Zürich.

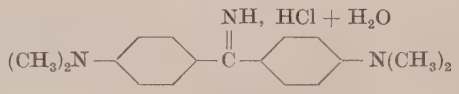
[Eingegangen am 21. Dezember 1936.]

P. Ruggli und H. Benz[3]) haben im Hinblick auf die Revision des Schweizerischen Lebensmittelbuches Reaktionen der zum Färben von Lebensmitteln erlaubten künstlichen organischen Farbstoffe mitgeteilt und zur weiteren Charakterisierung der Farbstoffe die Absorptionsmaxima im Sichtbaren, vereinzelt auch im Ultraviolett, auf Grund der Farbstofftabellen von G. Schultz und L. Lehmann[4]) aufgeführt. Wie H. Mohler und W. Hämmerle[5]) gezeigt haben, genügt die Angabe des Maximums zur Charakterisierung eines Farbstoffes nicht in allen Fällen. Bisweilen ist es vorteilhaft, nicht nur die Maxima, sondern auch die Minima festzustellen und das Ultraviolett in die Messungen einzu-

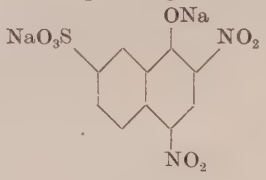
[1]) Vergl. diese Ztschrft. **32**, 242 (1893). — [2]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **16**, 265 (1925); vergl. diese Ztschrft. **72**, 463 (1927). — [3]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **25**, 345 (1934); vergl. diese Ztschrft. **102**, 371 (1935). — [4]) 7. Aufl. (1931). — [5]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **70**, 193 (1935).

beziehen. Aus diesem Grunde bestimmten wir die vollständigen Absorptionskurven von 29 verschiedenen Farbstoffen. Die einzelnen Farbstoffe sind mit den gleichen Ziffern wie in der Arbeit von Ruggli und Benz versehen. Die Farbstoffe 1, 2, 3, 4, 11, 20, 24, 25, 27, 29 wurden uns von der Gesellschaft für Chemische Industrie, Basel, die Farbstoffe 5, 6, 7, 8, 10, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 19, 22, 23, 26, 28 (Lieferant „Siegfried" Zofingen) von Herrn Prof. Dr. P. Ruggli, Basel, die Farbstoffe 9, 16 und 21 von der I. G. Farbenindustrie in freundlicher Weise überlassen, wofür wir auch an dieser Stelle verbindlichst danken. Es handelt sich um folgende Farbstoffe:

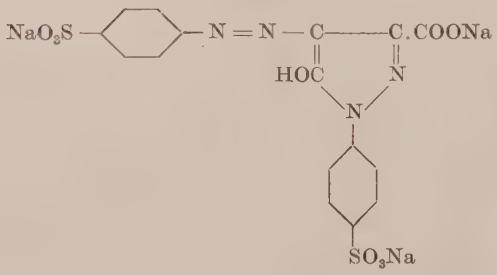
1. Auramin 0.



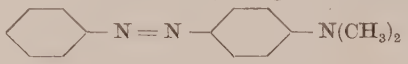
2. Naphtholgelb S.



3. Tartrazin.

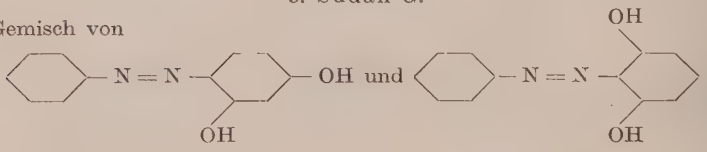


4. Fettlöslicher Farbstoff vom Typus des Dimethylamino-azobenzols (Fettgelb R 8186).

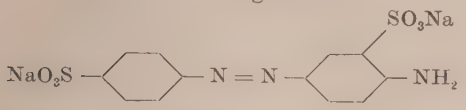


5. Sudan G.

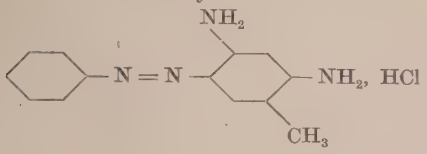
Gemisch von



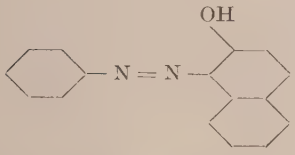
6. Säuregelb R.



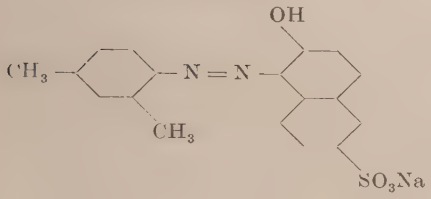
7. Chrysoidin R.



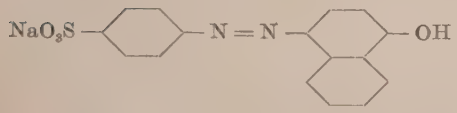
8. Sudan I.



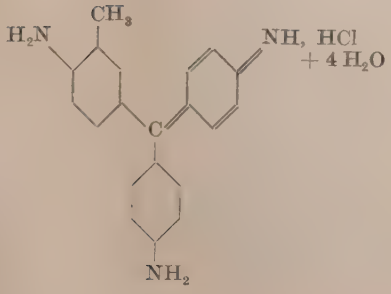
9. Orange L.



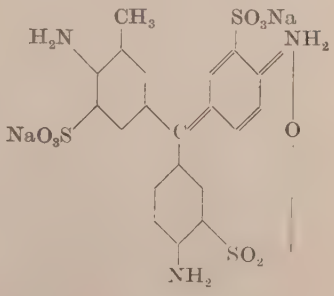
10. Tropäolin 000.



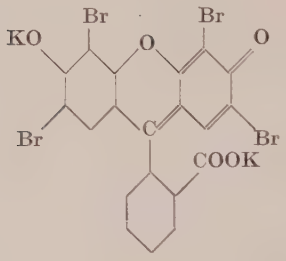
11. Fuchsin.



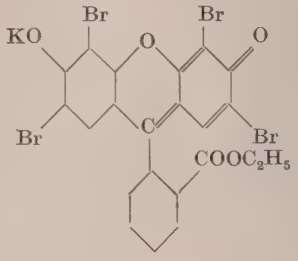
12. Säurefuchsin.



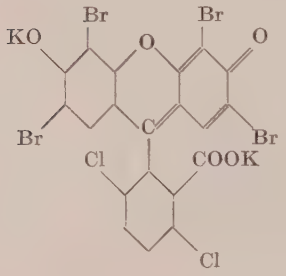
13. Eosin, wasserlöslich.



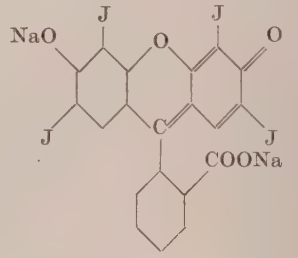
14. Eosin, spritlöslich.



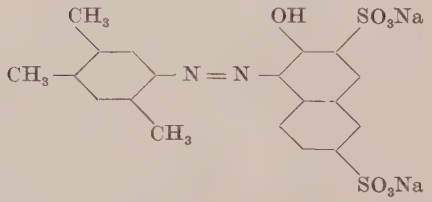
15. Phloxin P.



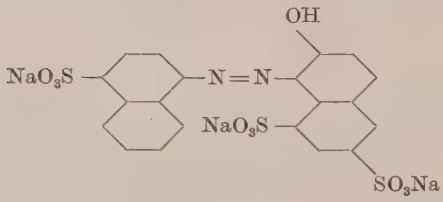
16. Erythrosin.



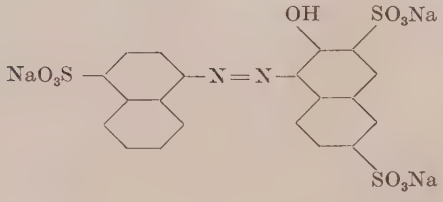
17. Ponceau 3 R.



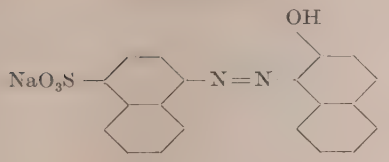
18. Neucoccin.



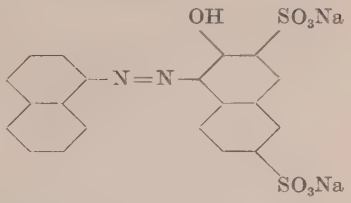
19. Amaranth.



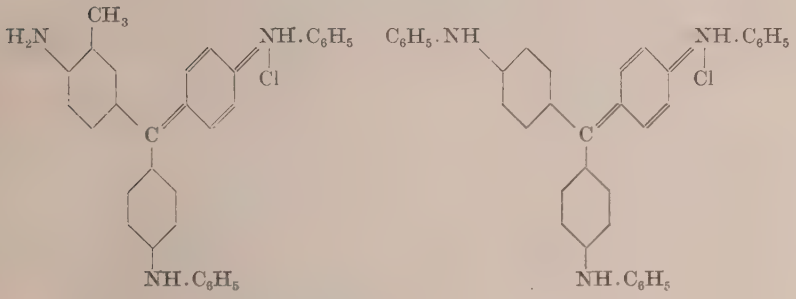
20. Roccellin.



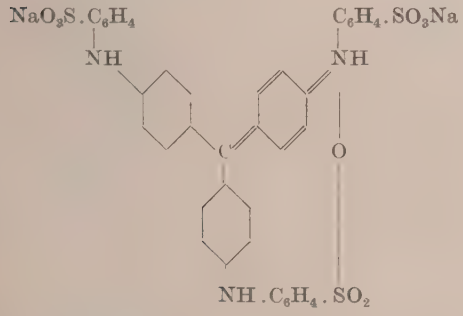
21. Bordeaux BL.



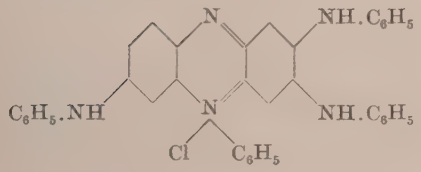
22. Anilinblau, spritlöslich.



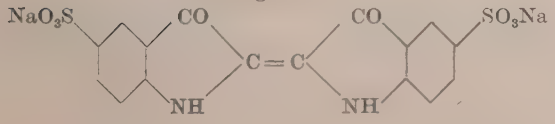
23. Wasserblau.



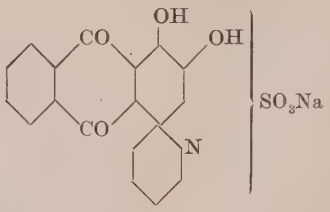
24. Indulin.



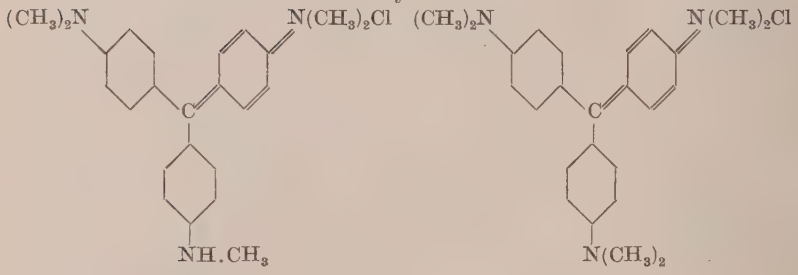
25. Indigocarmin.



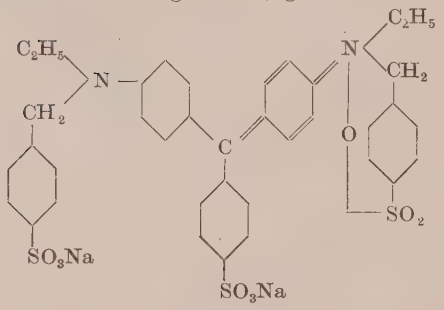
26. Alizarinblau.



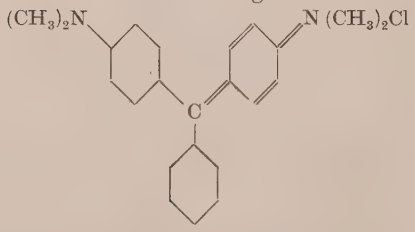
27. Methylviolett.



28. Lichtgrün SF, gelblich.



29. Malachitgrün.



Die Absorptionsmessungen wurden mit den Hilger-Spektrographen E_2 und E_{63} nach der Methode von V. Henri[1]) ausgeführt. Als Lichtquellen dienten Niedervoltlampe (für das Sichtbare) und Wasserstoff-

[1]) Physik. Ztschrft. **14**, 515 (1913).

lampe nach Z. Bay und W. Steiner[1]) aus Duranglas mit Quarzfenster und Wasserstoffreservoir (für das Ultraviolett), als Vergleichsspektren Eisenbogen und Eisenfunken. Für das Sichtbare gelangten Ilford panchromatic, für das Ultraviolett Ilford Zenith extra sensitive Platten zur Anwendung. Die Schwarzschildsche Konstante wurde mit 0,9 in Rechnung gesetzt.

Da in der Praxis mit Prozenten gerechnet wird, bestimmten wir nicht die molaren, sondern die prozentualen Extinktionskoeffizienten. In den Kurvenbildern sind als Ordinaten die log $\varepsilon_p\, c_p$-Werte, als Abszissen die Wellenlängen in mμ aufgetragen. $\varepsilon_p = \frac{1}{c \cdot d} \times \log \frac{I_0}{I}$. I_0 ist die Intensität des eintretenden, I die des austretenden Lichtes, d die Schichtdicke in *cm*; c_p ist die Konzentration *g*/100 *ccm*. Da Farbstofflösungen von 1 *g* in 100 *ccm* für Absorptionsmessungen in der Regel zu konzentriert sind, wurden Lösungen von 0,001 bis 0,05% angewendet, die Kurven jedoch auf die einheitliche Konzentration von 0,01 *g*/100 *ccm* umgerechnet. Die Ordinaten log $\varepsilon_p\, c_p$ geben daher die Extinktionswerte für die Konzentration von 0,01 *g* in 100 *ccm* wieder.

Diese Darstellung ermöglicht nicht nur die Identifizierung eines unbekannten Farbstoffes auf Grund seines spektroskopischen Verhaltens, sondern auch die quantitative Bestimmung innerhalb des Geltungsbereiches des Beerschen Gesetzes und der Genauigkeit der absorptionsspektrographischen Methode. Lösungen anderer Konzentrationen ergeben in Richtung der Ordinatenachse verschobene Kurvenbilder. Liegt die Kurve einer Lösung unbekannten Gehaltes höher als die Kurve für 0,01%, so ist die Konzentration größer als 0,01% ($= c_1$), im anderen Falle kleiner. Die Berechnung der unbekannten Konzentration c_2 erfolgt auf Grund der Beziehungen:

$$\log \varepsilon_p\, c_1 = \log \varepsilon_p + \log c_1 \text{ und}$$
$$\log \varepsilon_p\, c_2 = \log \varepsilon_p + \log c_2.$$

Aus diesen beiden Gleichungen läßt sich log c_2 berechnen.

$$\log c_2 = \log \varepsilon_p\, c_2 - \log \varepsilon_p\, c_1 + \log c_1.$$

Die Glieder der rechten Seite dieser Gleichung sind bekannt, so daß log c_2, bezw. c_2 bestimmt sind: Es ist der Logarithmus der gesuchten Konzentration gleich der Differenz der beiden Abszissenwerte plus log 0.01.

Im Sichtbaren ist der Kurvenverlauf bei Gültigkeit des Beerschen Gesetzes gut reproduzierbar, nicht aber in allen Fällen im Gebiet von 260 –210 mμ, was zum Teil mit der Ultraviolettempfindlichkeit der Farbstoffe zusammenhängt, zum Teil auf Ausmeßschwierigkeiten (im Gebiet < 220 mμ) zurückzuführen ist. Qualitativ sind die Kurven auch im Gebiet < 260 mμ reproduzierbar.

[1]) Ztschrft. f. Phys. **59**, 48 (1929).

Für jeden einzelnen Farbstoff wurde das Beersche Gesetz im Sichtbaren und im Ultraviolett geprüft.

In den Abb. 18—24 sind die 29 Farbstoffe graphisch dargestellt.

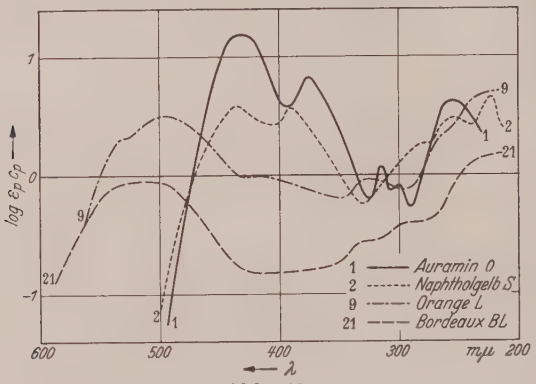


Abb. 18.

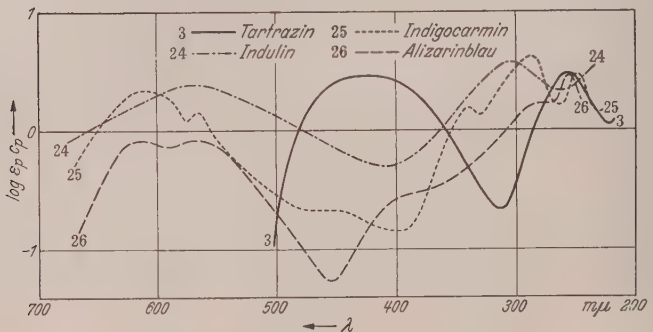


Abb. 19.

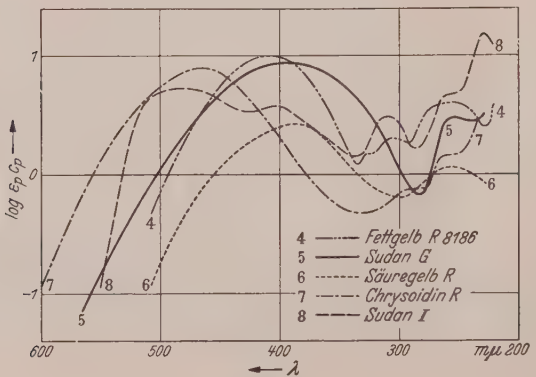


Abb. 20.

In Tab. I (S. 176) finden sich die Ergebnisse der Prüfung des Beerschen Gesetzes wiedergegeben. In der Rubrik 1 ist die Nummer des Farbstoffes,

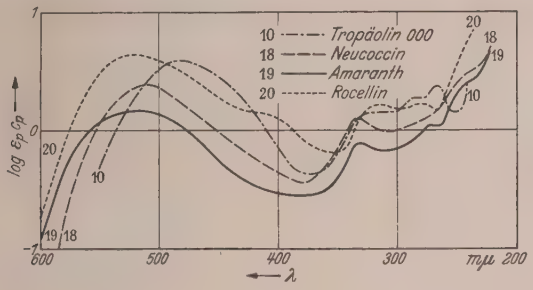


Abb. 21.

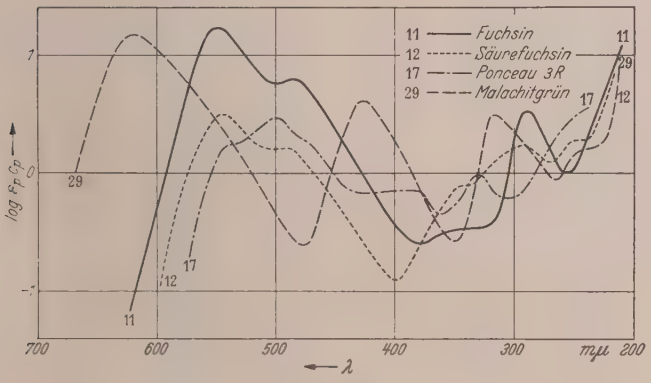
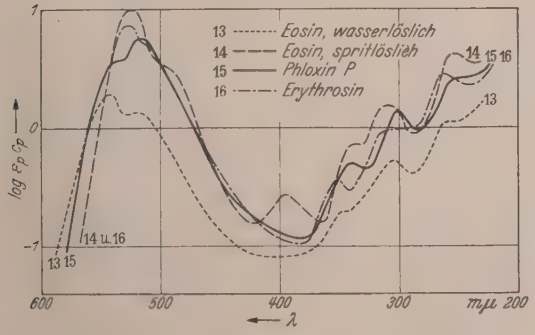


Abb. 22.



Abb, 23.

in den Rubriken 2 und 3 sind Wellenlängen und Konzentrationen, für die das Beersche Gesetz geprüft wurde, und in den Rubriken 4 und 5

Tabelle I.

Nr.	λ mμ	Konz. (c_2) g/100 ccm	log $\varepsilon_p c_2$	log $\varepsilon_p c_1$	Verschiebung (log ε)	Bemerkungen
1	444	0,001	0,10	1,10	3,51	
		0,0001	0,11—1	1,11		
	252	0,01	0,62	0,62		
		0,001	0,60—1	0,60		
2	432	0,01	0,55	0,55	3,55	Beersches Gesetz gilt, jedoch im äußeren Ultraviolett nicht prüfbar, weil Kurve dort nicht genau genug zu reproduzieren ist.
		0,001	0,55—1	0,55		
	256	0,001	0,60—1	0,60		
		0,0005	0,30—1	0,60		
3	470	0,01	0,20	0,20	3,73	Beersches Gesetz gilt an anderen Stellen des Sichtbaren nicht genau.
		0,001	0,20—1	0,20		
	290	0,01	0,00	0,00		
		0,001	0,94—1	0,94—1		
4	425	0,001	0,00	1,00	3,52	
		0,0001	0,01—1	1,01		
	344	0,01	0,25	0,25		
		0,001	0,26—1	0,26		
5	480	0,005	0,98—1	0,28	—	
		0,0005	0,00—1	0,30		
	280	0,005	0,13	0,43		
		0,0005	0,13—1	0,43		
6	430	0,005	0,93—1	0,23	3,60	
		0,0005	0,94—2	0,24		
	360	0,005	0,02	0,32		
		0,0005	0,98—2	0,28		
7	400	0,005	0,18	0,48	3,42	Farbstoff stark ultravioletten empfindlich (grüne Fluorescenz), Kurve nicht genau reproduzierbar. Farbstoffgemisch!
		0,0005	0,06—1	0,36		
8	532	0,005	0,00—1	0,30	3,39	Absorption ändert sich in Lösung im Sichtbaren und Ultraviolett rasch; lichtempfindlich.
		0,0005	0,98—2	0,28		
	220	0,005	0,78	1,08		
		0,0005	0,78—1	1,08		
9	530	0,005	0,02	0,32	3,58	Kurve im Ultraviolett schlecht reproduzierbar; ultravioletten empfindlich (bläuliche Fluorescenz).
		0,0005	0,06—1	0,36		
	274	0,005	0,98—1	0,28		
		0,0005	0,88—2	0,18		

Tabelle I. (Fortsetzung.)

Nr.	λ in μ	Konz. (c_2) g/100 ccm	log $\varepsilon_p c_2$	log $\varepsilon_p c_1$	Verschiebung (log ε)	Bemerkungen
10	516	0,005	0,06	0,36	3,54	
		0,0005	0,06—1	0,36		
	280	0,005	0,05	0,35		
		0,0005	0,02—1	0,32		
11	530	0,001	0,02	1,02	3,61	
		0,0001	0,04—1	1,04		
	250	0,01	0,12	0,12		
		0,001	0,12—1	0,12		
12	530	0,005	0,04	0,34	3,77	Im Ultraviolett schwache Fluorescenz.
		0,0005	0,07—1	0,37		
	230	0,005	0,10	0,40		
		0,0005	0,08—1	0,38		
13	450	0,05	0,85—1	0,15—1	3,86	Beersches Gesetz im Ultraviolett besser erfüllt als im Sichtbaren (Fluorescenz).
		0,005	0,78—2	0,08—1		
	350	0,05	0,00	0,30—1		
		0,005	0,98—2	0,28—1		
14	524	0,005	0,69	0,99	3,85	Fluorescenz.
		0,0005	0,69—1	0,99		
	268	0,005	0,98—1	0,28		
		0,0005	0,00—1	0,30		
15	490	0,005	0,08	0,38	3,90	Fluorescenz
		0,0005	0,03—1	0,33		
	240	0,005	0,11	0,41		
		0,0005	0,10—1	0,40		
16	548	0,05	0,86	0,16	3,94	Beersches Gesetz im Sichtbaren gültig, nicht im Ultraviolett. Fluorescenz. auch im Ultraviolett deutlich.
		0,005	0,88—1	0,18		
	278	0,005	0,00	0,30		
		0,0005	0,60—2	0,90—1		
17	577	0,05	0,07	0,37—1	3,69	Beersches Gesetz im Sichtbaren schlecht erfüllt. im Ultraviolett bläuliche Fluorescenz.
		0,005	0,89—2	0,19—1		
	270	0,005	0,95—1	0,25		
		0,0005	0,95—2	0,25		
18	575	0,05	0,03	0,33—1	3,78	Ultraviolett bläuliche Fluorescenz.
		0,005	0,03—1	0,33—1		
	256	0,005	0,03	0,33		
		0,0005	0,05—1	0,35		

Tabelle I. (Fortsetzung.)

Nr.	λ mμ	Konz. (c_2) g/100 ccm	log $\varepsilon_p c_2$	log $\varepsilon_p c_1$	Verschiebung (log ε)	Bemerkungen
19	585	0,05	0,08	0,38—1	3,78	Ultraviolett bläuliche Fluorescenz.
		0,005	0,08—1	0,38—1		
	250	0,005	0,00	0,30		
		0,0005	0,98—2	0,28		
20	560	0,005	0,08	0,38	3,60	
		0,0005	0,08—1	0,38		
	262	0,005	0,02	0,32		
		0,0005	0,00—1	0,30		
21	580	0,05	0,02	0,32	3,70	Beersches Gesetz im Sichtbaren nicht genau erfüllt, im Ultraviolett sehr schlecht. Im Ultraviolett bläuliche Fluorescenz.
		0,005	0,08—1	0,38		
	360	0,05	0,12	0,42		
		0,005	0,00—1	0,30		
22	532	0,005	0,07	0,37	—	Im Ultraviolett bläuliche Fluorescenz. Farbstoffgemisch!
		0,0005	0,07—1	0,37		
	262	0,005	0,06	0,36		
		0,0005	0,07—1	0,37		
23	464	0,05	0,96—1	0,26—1	3,90	Im Ultraviolett schwache blaugrüne Fluorescenz.
		0,005	0,98—2	0,28—1		
	280	0,005	0,97—1	0,27		
		0,0005	0,97—2	0,27		
24	620	0,005	0,95—1	0,25	3,75	Maxima flach. Große Streuung. Im Ultraviolett schlecht reproduzierbar. Schwache, blaue Fluorescenz im Ultraviolett.
		0,0005	0,94—2	0,24		
	288	0,005	0,28	0,58		
		0,0005	0,32—1	0,62		
25	650	0,01	0,95—1	0,95—1	3,67	Im Ultraviolett schlecht reproduzierbar.
		0,001	0,00—1	0,00		
	260	0,01	0,38	0,38		
		0,001	0,36—1	0,36		
26	500	0,05	0,00	0,30—1	—	Molekulargewicht von der Sulfurierung abhängig.
		0,005	0,04—1	0,34—1		
	400	0,05	0,13	0,43—1		
		0,005	0,10—1	0,40—1		
27	604	0,001	0,87	1,87	3,59	Im Sichtbaren und im Ultraviolett schlecht reproduzierbar. Im Ultraviolett blaue Fluorescenz.
		0,0005	0,46—1	1,76		
	310	0,01	0,48	0,48		
		0,001	0,46—1	0,46		

Tabelle I. (Fortsetzung.)

Nr.	λ mμ	Konz. (c_2) g/100 ccm	log $\varepsilon_p c_2$	log $\varepsilon_p c_1$	Verschiebung (log ε)	Bemerkungen
28	650	0,01	0,26	0,26	3,90	Beersches Gesetz nicht streng gültig.
		0,0005	0,04—1	0,34		
	252	0,01	0,08	0,08		
		0,001	0,12—1	0,12		
29	640	0,001	0,92—1	0,92	3,70	Im Ultraviolett schlecht reproduzierbar.
		0,0001	0,92—2	0,92		
	290	0,01	0,27	0,27		
		0,001	0,35—1	0,35		
						Wo nichts erwähnt, verhielt sich Farbstoff normal.

die gefundenen log $\varepsilon_p c_2$ — bezw. log $\varepsilon_p c_1$-Werte ($c_1 = 0{,}01$ g/100 ccm) angegeben. In der Rubrik 6 finden sich log ε-Werte, die in der Ordinate log $\varepsilon_p c_p$ an Stelle des Wertes Null eingesetzt, die Ordinaten für die Logarithmen der molaren Extinktionen ergeben. Beispielsweise wird im Falle des Auramins 0, die auf Abb. 18 (S. 174) für die 0,01%ige Lösung angegebene Kurve zur logarithmischen Kurve des molaren Extinktionskoeffizienten, wenn an Stelle 0 der Wert 3,51 eingesetzt, d. h. das Koordinatensystem um den Wert von 3,51 nach unten verschoben wird. In der letzten Rubrik wurden besondere Beobachtungen festgehalten.

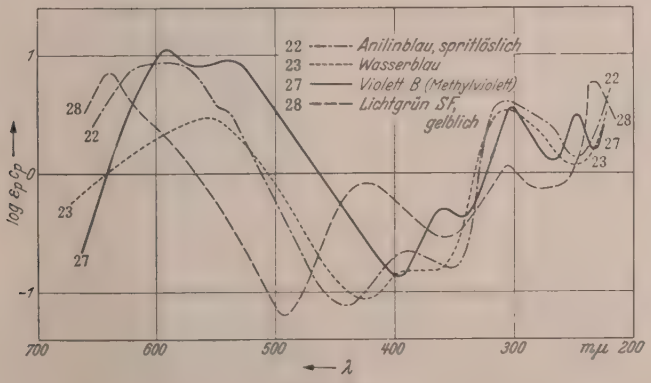


Abb. 24.

In Tab. II (S. 180) sind einerseits die für die einzelnen Farbstoffe von uns erhaltenen Maxima, Minima und Inflexionen, andererseits die aus der Arbeit von Ruggli und Benz entnommenen Maxima dargestellt.

Tabelle II.

Nr.	Maxima mμ	Minima mμ	Inflexionen mμ	Maxima nach Schultz und Lehmann mμ
1	431, 374, 314, 300, 254	392, 323, 307, 290	—	433, 366, 250
2	436, 390, 256, 222	405, 332, 238	280	435, 390
3	423, 256	313, 223		432, 256
4	406, 304, 258	335, 292, 227	324	513, 512,5 486
5	404, 254	332, 238	305	435
6	384, 254	300	—	Einseitige Absorption im Ultraviolett
7	462	332	288, 256	462
8	480, 310, 229	336, 286	420, 250	514, 485
9	494, 324, 224	350, 295	530, 420, 260	493,5*)
10	486, 268	372, 253	309, 282	488
11	549, 485, 289	500, 379, 256	546,5 487,5	546,5 487,5
12	545, 490, 292	505, 398, 272	338, 242	550, 492,5*)
13	540, 520, 304	527, 394, 286	346, 256	518, 484
14	524, 397, 309, 251	424, 287, 235, 365	495, 334	523,5 487,4
15	516, 338, 301	380, 325, 285	533, 246	536,6 bezw. 541,2 497,5 bezw. 501,5
16	524, 351, 263	382, 340, 238	516, 300	525,7 bezw. 528,7 489,0 bezw. 496,4
17	497, 387, 329	428, 364, 306	544, 485 ?	541, 500
18	508, 334	377, 308	240	500
19	516, 331, 272	382, 312, 266	242	525
20	523, 324, 314, 282	354, 320, 294, 269	420	502,5 bezw. 500
21	516	415	332, 278	520
22	594, 388, 309	442, 352, 247	541, 265	— *)
23	556, 306	426, 251	380, 274	— *)
24	etwa 570, 303	407, 264	—	— *)
25	609, 564, 338 286, 248	574, 396, 328 264, 228	464 —	612,5 —
26	etwa 612 etwa 564, 284, 256	etwa 585, 453, 271	390	— *)
27	590, etwa 538, 358, 302, 246	567, 396, 344, 267, 232	— —	591, 540,5*) —
28	638, 422, 304, 233	492, 358, 274	etwa 607 (?)	633,5
29	620, 427, 317	476, 349, 265	232	616,9

*) Je nach Präparat verschieden.

Man sieht daraus, daß aus einem ganzen Kurvenzug bedeutend mehr Punkte erhalten werden, die zur Charakterisierung eines Farbstoffes dienen können, als wenn man sich auf die allgemein übliche Feststellung der Absorptionsmaxima beschränkt.

Die Farbstoffe lassen sich außer durch die Lage der Absorption durch die Höhe der Extinktionswerte charakterisieren. Da aber zum Teil technische Produkte (höchst konzentriert) vorlagen, dürften die Extinktionshöhen mit genügender Genauigkeit aus den Kurven direkt abgelesen werden können.

Ferrometrische Bestimmung von Cer, Mangan, Chrom und Vanadin nebeneinander.

Von

R. Lang und **E. Faude.**

[Eingegangen am 28. Dezember 1936.]

Die dem Stahlwerkschemiker gelegentlich gestellte Aufgabe, Cer neben anderen Legierungsbestandteilen zu bestimmen, haben K. Svoboda und R. Horny[1]) auf gravimetrischem Weg zu lösen versucht. Im folgenden zeigen wir, daß diese Bestimmung verhältnismäßig einfach auf maßanalytischem Weg durchgeführt werden kann. Die Stoffe, die neben Cer ferrometrisch miterfaßt werden, sind Mangan, Chrom und Vanadin. Durch Kombination von induziert und selektiv geleiteten Oxydationsreaktionen gelingt es, Systeme herzustellen, deren Oxydationswert gegen Ferrosulfat ein verschiedener ist. Differenzbildung aus den verschiedenen Verbrauchswerten an Ferrosulfat ergibt alsdann die dem Cer, Mangan, Chrom und Vanadin entsprechenden Ferromengen. Bevor auf die Bestimmung aller vier Metalle eingegangen wird, seien zunächst die Bestimmung von Cer und Mangan nebeneinander und dann die Ermittlung der Summe von Mangan und Vanadin als Teilprobleme unter den neuen Bedingungen erörtert.

A. Bestimmung von Cer und Mangan nebeneinander.

Prinzip.

Man oxydiert zunächst in chloridfreier, Metaphosphorsäure enthaltender, schwefelsaurer Lösung durch Persulfat in Gegenwart von Silbersalz Ce^{III}- zu Ce^{IV}-salz und Mn^{II}-salz zu Permanganat. Die Titration mit Ferrosulfat ergibt die Summe von Ce^{IV}-salz plus Permanganat (*Titration* I). In der gleichen Probe erhält man unmittelbar anschließend durch induzierte Oxydation mittels Chromsäure und arseniger Säure die

[1]) Diese Ztschrft. **67**, 386 (1926).

Summe von CeIV- und MnIII-salz, die ebenfalls durch Titrieren mit Ferrosulfat bestimmt wird (*Titration* II).

Bezeichnet man die dem Cer, bezw. Mangan entsprechenden Oxydationsäquivalente mit a, bezw. b, dann werden bei Titration I a + 5 b, bei Titration II a + b Äquivalente umgesetzt. Danach berechnet sich, wenn man mit 0,1 n-Ferrosulfatlösung titriert hat, das Mangan zu

$$g\ \mathrm{Mn} = \frac{(\mathrm{I}—\mathrm{II}) \cdot 54{,}93}{40\,000}$$

und das Cer zu

$$g\ \mathrm{Ce} = \left(\mathrm{II} — \frac{\mathrm{I}—\mathrm{II}}{4}\right) \cdot \frac{140{,}13}{10\,000}.$$

Ausführung.

Das etwa 5 *ccm* konz. Schwefelsäure enthaltende chloridfreie Lösungsgemisch von CeIII- und MnII-salz versetzt man mit 6—10 *g* gelöster Metaphosphorsäure (glasiger Phosphorsäure), 2 *g* Kaliumpersulfat und 2—3 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung. Man verdünnt auf 200 *ccm*, erhitzt und hält 20 Minuten im Sieden, wobei man darauf achtet, daß die Lösung nicht unter 150 *ccm* eindampft. Zweckmäßig gibt man beim Kochen, um Stoßen zu verhindern, kleine Glasperlen zu. Bimsstein soll nicht verwendet werden, da an diesem etwas Mangansalz adsorbiert wird. Während des Erhitzens fällt gewöhnlich CeIV-metaphosphat aus, weil sich ein Teil der Metaphosphorsäure, in der CeIV-metaphosphat löslich ist, in Orthophosphorsäure umwandelt. Nach Unterbrechung des Kochens fügt man neuerdings Metaphosphorsäure zu, wodurch CeIV-salz wieder vollständig in Lösung geht. Man kühlt sodann auf Zimmertemperatur ab, titriert mit manganfreier 0,1 n-Ferrosulfatlösung zunächst auf Rosa, gibt dann 3 Tropfen Diphenylaminlösung (1 *g* Diphenylamin in 100 *ccm* sirupöser Phosphorsäure gelöst) zu und titriert scharf bis zum Farbenumschlag von Blau nach Grasgrün. Unmittelbar nach dieser Titration werden 55 *ccm* 0,3 n-Bichromat- und 60 *ccm* 0,3 n-Arsenitlösung unter Umschwenken eingegossen, kurz nachgespült und nach ½ Minute neuerdings mit der Ferrosulfatlösung titriert. Bei Titration I ist eine Indikatorkorrektur[1]) von + 0,07 *ccm* und bei Titration II eine solche von — 0,015 *ccm* 0,1 n-Ferrosulfatlösung anzubringen.

Bemerkungen.

Die durch Silbersalz katalysierte Oxydation mit Persulfat erfolgt nach der von R. Lang und F. Kurtz[2]) gegebenen Vorschrift für die Manganoxydation. Die Oxydation des CeIV-salzes allein nach H. H. Willard und Philena Young[3]) erfordert eine viel größere Menge

[1]) Vergl. R. Lang, diese Ztschrft. **97**, 396 (1934); **102**, 8 (1935). — [2]) Diese Ztschrft. **85**, 181 (1931). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **50**, 1379 (1928); vergl. diese Ztschrft. **79**, 362 (1930).

Persulfat. Diese große Menge Persulfat ist bei der Mitoxydation von MnII-salz nicht erforderlich, da das gebildete Permanganat katalytisch wirkt. Bei der ferrometrischen Titration der Summe von CeIV-salz und Permanganat darf man das Diphenylamin erst nach der Reduktion des Permanganats zu MnIII-salz zusetzen, da das Diphenylamin sonst durch das Permanganat irreversibel oxydiert würde. Die Bedingungen für die quantitative induzierte Oxydation von CeIII- und MnII-salz in Gegenwart von Metaphosphorsäure wurden bereits von R. Lang[1]) ermittelt.

Die Bichromatmenge ist zu dieser Oxydation dann sicher ausreichend, wenn man wenigstens um 15 *ccm* 0,3 n-Bichromatlösung mehr anwendet, als die Titration I an *ccm* 0,1 n-Ferrolösung erforderte. Von der 0,3 n-Arsenitlösung verwendet man immer um 5 bis 10 *ccm* mehr als von der Bichromatlösung.

Beleganalysen.

Die in Tab. I zusammengestellten Analysen von Lösungsgemischen aus einer annähernd 0,1 n-CeIII-nitrat- und einer annähernd 0,02 n-Mangansulfatlösung zeigen die Genauigkeit der Methode, die innerhalb der zulässigen Versuchsfehler liegt. Der Gehalt der CeIII-lösung war vorher nach dem Metaphosphorsäureverfahren von R. Lang[1]), der der MnII-lösung nach dem Silbersalz-Persulfatverfahren von R. Lang und F. Kurtz[2]) bestimmt worden. Manganfreie 0,1 n-Ferrosulfatlösung wurde durch Auflösen von rund 5,6 *g* Eisen (verwendet wurde Kahlbaumsches Eisenpulver „reduziert für analytische Zwecke") in 100 *ccm* Schwefelsäure von 10 Vol.-% und Verdünnen auf 1000 *ccm* bereitet. Die Lösung wurde auf Bichromat gestellt. Eine Lösung von 6 *g* des Eisenpulvers in Salpetersäure zeigte beim Erhitzen mit Silbernitrat und Persulfat keine Manganreaktion. Käufliche EisenII-salz-Präparate erwiesen sich dagegen stets als manganhaltig.

Tabelle I.

Angewendet		Titration I		Titration II	
		Verbraucht *)	Berechnet	Verbraucht *)	Berechnet
0,1 n-$Ce(NO_3)_3$-Lösung *ccm*	0,02 n-$MnSO_4$-Lösung *ccm*	0,1 n-$FeSO_4$-Lösung *ccm*		0,1 n-$FeSO_4$-Lösung *ccm*	
5,07	30,18	35,18	35,25	11,11	11,11
10,14	20,12	30,25	30,26	14,13	14,16
20,28	10,06	30,35	30,34	22,30	22,29
30,42	5,03	35,43	35,45	31,43	31,43

*) Bei Berücksichtigung der Indikatorkorrektur.

[1]) a. a. O. — [2]) a. a. O.

B. Bestimmung der Summe von Vanadin und Mangan.

In den Rahmen der gestellten analytischen Aufgabe fällt die Bestimmung der Summe von Vanadin und Mangan. Sie ist so zu gestalten, daß nach induzierter Oxydation mittels Chromsäure und arseniger Säure MnIII-salz und Vanadat gemeinsam ferrometrisch ermittelt werden. Gemäß diesem Prinzip wurden Mangan und Vanadin bereits von R. Lang und F. Kurtz[1]) bestimmt. Damals diente Flußsäure als Komplexbildner für MnIII-salz. In unserem Fall wird zu diesem Zweck Metaphosphorsäure verwendet. Hierbei zeigen sich in gewisser Beziehung Unterschiede in der Reaktionsweise, auf die näher einzugehen ist.

Bei der Zugabe von Chromsäure und arseniger Säure zur sauren Lösung von VIV-salz oder von Vanadat unterliegt einerseits VIV-salz der freiwilligen Oxydation, andererseits aber Vanadat einer induzierten Reduktion. Soll Vanadin quantitativ als Vanadat erfaßt werden, dann muß die induzierte Reduktion des Vanadats verhindert werden. Es läßt sich zeigen, daß der Umfang dieser Reduktion in Gegenwart von Metaphosphorsäure weitgehend davon abhängig ist, in welcher Art die Reagenszusätze gemacht werden. Es verbrauchten z. B. 10 *ccm* 0,1 n-Vanadatlösung, die mit 5 *g* Metaphospborsäure, 40 *ccm* einer 0,3 n-Lösung von arseniger Säure und 10 *ccm* konz. Schwefelsäure versetzt worden waren, nach tropfenweiser Zugabe von 30 *ccm* 0,3 n-Bichromatlösung 1,7 *ccm* 0,1 n-Ferrosulfatlösung. Der gleiche Versuch mit Zugabe des Bichromates auf einmal ergab einen Verbrauch von 3 *ccm* Ferrolösung. Umgekehrt ist aber, wenn man arsenige Säure zu einem Gemisch von Vanadat und Bichromat gibt, der Umfang der Vanadatreduktion dann am kleinsten, wenn die Zugabe der Lösung von arseniger Säure tropfenweise erfolgt. In diesem Fall hat nämlich das Bichromat mehr Gelegenheit, reoxydierend auf die Stute VIV zu wirken. Dies beweisen die beiden folgenden Versuche. 10 *ccm* 0,1 n-Vanadatlösung, versetzt mit 5 *g* Metaphosphorsäure, 30 *ccm* 0,3 n-Bichromatlösung, 10 *ccm* konz. Schwefelsäure und 40 *ccm* einer 0,3 n-Lösung von arseniger Säure, die auf einmal zugegeben wurden, verbrauchten 2 *ccm* 0,1 n-Ferrosulfatlösung. Der gleiche Versuch bei tropfenweiser Zugabe der Lösung von arseniger Säure unter ständigem Umschwenken ergab den Verbrauch von 9,3 *ccm* Ferrolösung. Im ungünstigsten Fall erfolgte daher der Abbau der Vanadinsäure bis auf 17%, im günstigsten bis auf 93%. Es unterbleibt jedoch die induzierte Reduktion der Vanadinsäure vollständig, wenn anwesendes Mangansalz Gelegenheit hat, katalytisch zu wirken. Der zuletzt angeführte Versuch, unter Zusatz von 0,1 *ccm* 0,1 n-Mangansulfatlösung ausgeführt, ergab den Verbrauch von 10,1 *ccm* 0,1 n-Ferrolösung, das entspricht also der Summe von Vanadat und Mangansalz. Diese Tatsache erklärt sich

[1]) Diese Ztschrft. **86**, 288 (1931).

daraus, daß der reduzierte Anteil des Vanadats durch MnIII-salz wieder oxydiert und dieses selbst durch induzierte Oxydation vollständig regeneriert wird. Läßt man aber die Lösung von arseniger Säure auf einmal zufließen, dann bleibt, wie weitere Versuche gezeigt haben, ein Teil der Vanadinsäure trotz der Anwesenheit von Mangansalz reduziert, weil für den vollständigen Ablauf der Reaktion

$$\mathrm{VIV} + \mathrm{MnIII} = \mathrm{VV} + \mathrm{MnII}$$

nicht genug Zeit zur Verfügung steht.

Im Flußsäureverfahren ergaben sich nach R. Lang und F. Kurtz[1]) viel weniger krasse Unterschiede in der Reaktionsweise. Offenbar reagiert das MnIII-salz im Metaphosphorsäurekomplex langsamer als im Flußsäurekomplex. Jedoch ist, wie eben gezeigt worden ist, auch bei Gegenwart von Metaphosphorsäure die Summe von MnIII-salz und Vanadat sehr genau zu ermitteln, wenn man zwecks induzierter Oxydation zuerst Chromsäure auf einmal und dann die Lösung von arseniger Säure tropfenweise unter Umschwenken oder Rühren zusetzt.

Wir teilen in Tab. II noch einige Versuche mit, in denen wir VIV-plus MnII-salz der induzierten Oxydation in der beschriebenen Art bei Anwesenheit von 10 *g* Metaphosphorsäure und 10 *ccm* Schwefelsäure in einem Reaktionsvolumen von 200 *ccm* unterwarfen, wobei wir durch ferrometrische Titration genau die Summe von Vanadat und Mangansalz erhielten. Oxydiert wurde mit 60 *ccm* 0,3 n-Bichromat- und 65 *ccm* 0,3 n-Arsenitlösung.

Tabelle II.

Angewendet		Verbraucht *)	Berechnet
0,1 n-VIV-Lösung *ccm*	0,1 n-MnII-Lösung *ccm*	0,1 n-$FeSO_4$-Lösung *ccm*	
5,01	40,24	45,25	45,25
10,02	20,12	30,15	30,14
20,04	10,06	30,12	30,10
40,08	5,03	45,10	45,11

*) Bei Berücksichtigung der Indikatorkorrektur.

C. Bestimmung von Cer, Mangan, Chrom und Vanadin nebeneinander.

Prinzip.

Die Bestimmung aller vier Metalle kann nun wie folgt gestaltet werden: Zunächst bestimmt man bei Anwendung der Silbersalz-Persulfatmethode durch Titration mit Ferrosulfatlösung die Summe von CeIV-salz, Permanganat, Vanadat und Chromat (*Titration* I). Die im Anschluß daran vorgenommene induzierte Oxydation mit Bichromat und arseniger

[1]) Diese Ztschrft. **86**, 288 (1931).

Säure und die sodann folgende Titration mit Ferrolösung gibt die Summe von CeIV-, MnIII-salz und Vanadat (*Titration* II).

In einer zweiten Probe des Lösungsgemisches der vier Salze wird Vanadylsalz durch überschüssiges Permanganat selektiv oxydiert. Man beseitigt den Permanganatüberschuß durch arsenige Säure unter katalytischer Mitwirkung von Osmiumtetroxyd nach K. Gleu[1]). Das Vanadat wird sodann mit Ferrolösung titriert (*Titration* III). Im Anschluß hieran wird die Silbersalz-Persulfatmethode angewendet, worauf man durch Zugabe von etwas Salzsäure CeIV-salz und Permanganat reduziert. In der Lösung verbleiben sodann Chromat und Vanadat, deren Summe durch neuerliche Titration mit Ferrosulfat zu bestimmen ist (*Titration* IV).

Bezeichnet man die dem Ce, Mn, V und Cr entsprechenden Oxydationsäquivalente der Reihe nach mit a, b, c und d, dann werden bei Titration I $a + 5b + c + 3d$, bei Titration II $a + b + c$, bei Titration III c und bei Titration IV $c + 3d$ Äquivalente umgesetzt. Danach berechnen sich bei Verwendung von 0,1 n-Ferrosulfatlösung

$$g\ \mathrm{Ce} = \frac{(5 \,.\, \mathrm{II} - 5 \,.\, \mathrm{III} - \mathrm{I} + \mathrm{IV}) \,.\, 140{,}13}{40\,000}$$

$$g\ \mathrm{Mn} = \frac{(\mathrm{I} - \mathrm{II} - \mathrm{IV} + \mathrm{III}) \,.\, 54{,}93}{40\,000}$$

$$g\ \mathrm{V} = \frac{\mathrm{III} \,.\, 50{,}95}{10\,000}$$

$$g\ \mathrm{Cr} = \frac{(\mathrm{IV} - \mathrm{III}) \,.\, 52{,}01}{30\,000}.$$

Diese Beziehungen zeigen, daß nur Vanadin unabhängig von den anderen Bestandteilen zu bestimmen ist. In die Chrombestimmung gehen die Fehler von zwei Titrationen, in die des Mangans und Cers die Fehler von allen vier Titrationen ein, allerdings mit verschiedenen Koeffizienten. Die erreichbare Genauigkeit ist dementsprechend für die einzelnen Metalle auch verschieden.

Ausführung.

Die Durchführung der ersten beiden Oxydationen und Titrationen ist die gleiche, wie die oben bei der Nebeneinanderbestimmung von Cer und Mangan angegebene. Jedoch muß bei der induzierten Oxydation die Lösung von arseniger Säure tropfenweise unter Umschwenken zugefügt werden, gemäß den im Abschnitt B mitgeteilten Versuchsergebnissen.

Zur Bestimmung der Vanadinsäure und der Summe von Vanadinsäure und Chromsäure hat sich folgende Arbeitsvorschrift bewährt: Das chloridfreie, etwa 5 *ccm* konz. Schwefelsäure enthaltende Lösungsgemisch von CeIII-, MnII-, CrIII- und VIV-salz wird bei einem Volumen von etwa 100 *ccm* mit 0,1 n-Permanganatlösung bis zur deutlichen, bleibenden

[1]) Diese Ztschrft. **95**, 305 (1933).

Rotfärbung versetzt. Die Rotfärbung beseitigt man mit arseniger Säure und fügt von dieser noch einen kleinen Überschuß hinzu. Man versetzt außerdem mit 2—3 Tropfen einer 0,01 m-Osmiumtetroxydlösung, wodurch die Reduktion des entstandenen MnIII- und etwa gebildeten CeIV-salzes katalytisch beschleunigt wird. Nach etwa 1 Minute fügt man 2 *g* Natriumfluorid oder Ammoniumbifluorid und 3 Tropfen Diphenylaminlösung zu und titriert mit 0,1 n-Ferrolösung das Vanadat.

Hierauf gibt man 3 *g* krystallisierte Borsäure hinzu, um das Fluorid unschädlich zu machen, sodann 2 *g* Persulfat und 2—3 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung, verdünnt auf etwa 200 *ccm* und erhitzt zum Sieden. Beim Auftreten der vom Permanganat herrührenden Rotfärbung gießt man 10 *ccm* Salzsäure (1:1) zu und kocht weiter, bis kein Chlorgeruch mehr wahrzunehmen ist und das Silberchlorid sich grobflockig zusammengeballt hat. Die erkaltete Probe titriert man nach Zugabe von 2 *g* Metaphosphorsäure und 3 Tropfen Diphenylaminlösung mit Ferrolösung. Bemerkt sei, daß man bei der Vanadintitration an Stelle von Fluorid nicht Phosphorsäure verwenden soll, da sich sonst bei den nachfolgenden Operationen das CeIV-salz durch Salzsäure sehr schlecht reduzieren läßt. Die Indikatorkorrektur beträgt bei Titration I, III und IV + 0,07 *ccm*, bei Titration II dagegen — 0,015 *ccm* 0,1 n-Ferrosulfatlösung[1]).

Beleganalysen.

Verwendet wurden Lösungsgemische von 0,1 n-$Ce(NO_3)_3$-, 0,02 n-$MnSO_4$-, $\frac{1}{60}$ m-$(Cr_2SO_4)_3$- und 0,1 n-$VOSO_4$-Lösung. Der Gehalt der einzelnen Lösungen wurde durch Titration mit 0,1 n-Ferrosulfatlösung ermittelt, nachdem man diese nach der Silbersalz-Persulfatmethode oxydiert hatte. Die Ergebnisse der Gehaltbestimmung sind in Tab. III zusammengestellt.

Tabelle III.

Lösung von	Angewendet *ccm*	Verbraucht *) 0,1 n-$FeSO_4$-Lösung *ccm*
$Ce(NO_3)_3$	20	20,28
$MnSO_4$	20	20,12
$Cr_2(SO_4)_3$	20	20,10
$(VO)SO_4$	20	20,04

*) Bei Berücksichtigung der Indikatorkorrektur.

Analysen von Gemischen der vier Lösungen zeigt die Tab. IV (S. 188). Die Genauigkeit hält sich in den Grenzen der Ablesefehler. Zur induzierten Oxydation wurden immer 55 *ccm* 0,3 n-Bichromatlösung und 60 *ccm* einer 0,3 n-Lösung von arseniger Säure verwendet.

[1]) R. Lang, a. a. O.

Tabelle IV.

Angewendet *ccm*				Titration I		Titration II		Titration III		Titration IV	
				Verbraucht[1])	Berechnet	Verbraucht[1])	Berechnet	Verbraucht[1])	Berechnet	Verbraucht[1])	Berechnet
				$(Ce^{\cdots\cdot} + MnO_4' + Cr_2O_7'' = VO_3')$		$(Ce^{\cdots\cdot} + Mn^{\cdots} : VO_3')$		(VO_3')		$(Cr_2O_7'' + VO_3')$	
$Ce(NO_3)_3$-Lösung	$MnSO_4$-Lösung	$Cr_2(SO_4)_3$-Lösung	$(VO)SO_4$-Lösung	*ccm* 0,1 n-$FeSO_4$-Lösung							
5	10	10	10	35,16	35,20	17,10	17,10	10,02	10,02	20,09	20,07
10	5	10	10	35,25	35,24	21,20	21,17	10,02	10,02	20,10	20,07
10	10	5	10	35,26	35,25	22,17	22,17	10,03	10,02	15,05	15,05
10	10	10	5	35,23	35,26	17,15	17,16	5,00	5,01	15,05	15,06
5	5	10	10	30,20	30,20	16,12	16,10	10,03	10,02	20,05	20,07
10	5	5	10	30,25	30,22	21,17	21,17	10,02	10,02	15,06	15,05
10	10	5	5	30,22	30,24	17,15	17,16	5,01	5,01	10,02	10,04
5	10	10	5	30,15	30,19	12,10	12,09	5,02	5,01	15,01	15,06
10	5	10	5	30,25	30,23	16,14	16,16	5,01	5,01	15,05	15,06
5	10	5	10	30,21	30,18	17,07	17,10	10,05	10,02	15,07	15,05
10	10	10	10	40,26	40,27	22,15	22,17	10,02	10,02	20,06	20,07
5	5	5	5	20,15	20,14	11,10	11,09	5,02	5,01	10,05	10,04

[1]) Bei Berücksichtigung der Indikatorkorrektur.

Einfluß von Eisen und Wolfram.

Der Einfluß von Eisen ist derselbe wie er bereits von R. Lang[1]) für das Metaphosphorsäure-Verfahren zur Manganbestimmung festgelegt wurde. Da ein Teil Eisen etwa zehn Teile Metaphosphorsäure bindet, ist um diese Menge Metaphosphorsäure mehr anzuwenden als in eisenfreier Lösung. Bei Mengen von über 0,6 *g* Eisen empfiehlt sich die gleichzeitige Anwendung von Orthophosphorsäure, um das Eisen in Lösung zu erhalten.

Anwesendes Wolfram läßt zwar die Titrationen I und II zu, vorausgesetzt, daß man als Indikator Diphenylamin-p-sulfosäure[2]) oder Diphenylamin-o-carbonsäure[3]) verwendet. Dagegen sind die Titrationen III und IV in Gegenwart von Wolfram nicht ausführbar. Statt dieser kann jedoch ein potentiometrisches Verfahren angewendet werden, über das an anderer Stelle berichtet werden soll. Am einfachsten ist es aber, in Gegenwart von Wolframsäure eine Trennung in einen alkalilöslichen und einen unlöslichen Teil in Gegenwart eines Oxydationsmittels vorzunehmen. Der alkaliunlösliche Teil enthält alsdann $Fe(OH)_3$, $Ce(OH)_4$, $Mn(OH)_4$. Nach Auflösen des Niederschlags in Schwefelsäure und Reduktion des CeIV- und MnIV-salzes mit ein wenig Oxalsäure kann das in Abschnitt A beschriebene Verfahren zur Bestimmung von Mangan und Cer angewendet werden. Im alkalilöslichen Teil befinden sich neben Wolframat, Chromat und Vanadat, welche nach Zusatz von Alkalifluorid und Ansäuern mit Salzsäure oder Schwefelsäure nach dem Verfahren von R. Lang und F. Kurtz[4]) ferrometrisch zu bestimmen sind. Für den Fall der Analyse eines wolfram- und cerhaltigen Stahls entspricht den geforderten Bedingungen der Trennung durch Alkali und Oxydation am besten das Aufschlußverfahren mit Natriumperoxyd im Nickeltiegel nach E. Zintl und Ph. Zaimis[5]).

Brünn, Institut für analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

---

[1]) a. a. O. — [2]) L. A. Sarver und I. M. Kolthoff, Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 2902, 2906 (1931); vergl. diese Ztschrft. **93**, 366 (1933). — [3]) W. S. Syrokomsky und V. V. Stiepin, Journ. Americ. Chem. Soc. **58**, 928 (1936). — [4]) Diese Ztschrft. **86**, 288 (1931). — [5]) Ztschrft. f. angew. Chem. **41**, 543 (1928); vergl. diese Ztschrft. **93**, 39 (1933).

Phosphorsäurebestimmung durch Wägung des Molybdänniederschlags.

Von

Gunner Jørgensen.

[Eingegangen am 17. November 1936.]

In Fortsetzung meines in dieser Zeitschrift vor kurzer Zeit veröffentlichten Aufsatzes über diese Frage[1]), in dem gezeigt worden ist, daß der Gehalt des gelben Niederschlags an Molybdänsäure sowohl nach der französischen[2]), als auch nach der dänischen[3]) Methode mit steigendem Molybdänüberschuß zunimmt, teile ich einige spätere Untersuchungen mit, die ausgeführt worden sind, um die Wirkung fremder Stoffe auf die Zusammensetzung des Molybdänniederschlags aufzuklären.

Bei diesen Versuchen wurde die Fällung stets nach der französischen Methode ausgeführt, teils weil diese, wie jüngst nachgewiesen worden ist, hinsichtlich des Molybdänzusatzes zuverlässiger ist als das dänische Verfahren, teils um zu untersuchen, ob die Stoffe, die bei den verschiedenen Düngemittel-Untersuchungen nach der erstgenannten Methode zugegen sein können, die Ergebnisse beeinträchtigen. Wenn nichts anderes angeführt ist, sind etwa 0,05 *g* P_2O_5 zur Anwendung gelangt.

Zuerst soll erwähnt werden, daß es nach den unten angeführten Verhältniszahlen zwischen den gefundenen und den zugesetzten Phosphorsäuremengen den Anschein hat, als ob die Ergebnisse bei Fällung mit einer wäßrigen Ammoniummolybdatlösung von der Dauer des Stehens und der Fällungstemperatur nicht beeinflußt werden:

heiß gefällt, ½stündiges Stehen	0,9997
heiß gefällt, 24stündiges Stehen	0,9995
kalt gefällt, 24stündiges Stehen	1,0019

In dieser Beziehung ist die französische Methode somit wahrscheinlich nicht so empfindlich wie das von mir vor vielen Jahren erprobte Verfahren[4]), bei dem die salpetersaure Molybdänlösung bei Temperaturen zwischen 11 und 38° recht schnell zugesetzt wurde; die molybdänreichsten Niederschläge habe ich damals bei erhöhter Temperatur und längst dauerndem Stehen erhalten.

Wenn ich damals Versuche nur bei niedrigen Temperaturen angestellt habe, so war der Grund dafür der, daß ich bei diesen Untersuchungen praktische Ziele vor Augen hatte; ich bezweckte, eine direkte Molybdänmethode ausfindig zu machen, bei der es — wie bei meiner gleichzeitig

[1]) Diese Ztschrft. **107**, 161 (1936). — [2]) H. Terlet und A. Briau, Ann. falsific. **28**, 546 (1935); vergl. diese Ztschrft. **107**, 161 (1936). — [3]) A. Gräsholm, In Kgl. Veterinär- und Landbohojskoles Laboratorium for landokonomiske Forsog, Beretning **163**, 59 (1935); vergl. diese Ztschrft. **107**, 161 (1936). — [4]) Diese Ztschrft. **46**, 370 (1907).

ausgearbeiteten Molybdän-Magnesium-Methode — unnötig war, die Kieselsäure durch Eindampfen und Trocknen bei 120° unlöslich zu machen.

Da es mir trotz großer Bemühungen nicht gelang, eine direkte Molybdänmethode auszuarbeiten, die die Genauigkeit meiner Molybdän-Magnesium-Methode erreichte — weshalb das Verfahren meiner Ansicht nach auch für Schiedsanalysen von Handelsphosphaten nicht genügend zuverlässig war — stellte ich meine diesbezüglichen Arbeiten ein, ehe sie zum Abschluß gebracht worden waren.

Die nunmehr folgende Versuchsreihe bezweckte, die Wirkung der Schwefelsäure auf die Zusammensetzung des Molybdänniederschlags durch stufenweisen Ersatz der Salpetersäure durch etwa äquivalente Mengen Schwefelsäure festzustellen.

Allerdings sind die Versuche in umgekehrter Reihenfolge ausgeführt worden; als die Ergebnisse bei Herabsetzung der Schwefelsäuremengen auf die Hälfte fortwährend zu hoch ausfielen, wurden die Schwefelsäuremengen mehr und mehr vermindert.

Tabelle I.

Zugesetzte Säuremengen		Verhältniszahlen
HNO_3	H_2SO_4	
g	*g*	
27,4	0	0,9998
27,3	0,078	1,0125
27,2	0,156	1,0124
27,0	0,312	1,0235
26,6	0,625	1,0245
25,7	1,25	1,0330
24,0	2,5	1,0338
20,6	4,7	1,0384
13,1	9,4	1,0608
0	18,8	1,0396

Wenn nach der dänischen Methode, bei welcher der Gehalt an Schwefelsäure etwa 18,4 *g* ist, gearbeitet und mit demselben Faktor wie hier gerechnet wurde, aber mit etwas geringeren Phosphorsäuremengen und tropfenweisem Molybdänzusatz, habe ich die Verhältniszahlen 1,0324 und 1,0401 gefunden[1]), was mit diesen Versuchen einigermaßen übereinstimmt.

Der sprunghafte Gang der Verhältniszahlen deutet auf ein gewisses Schwanken bei Gegenwart von Schwefelsäure hin.

Hier ist indessen das Hauptgewicht darauf zu legen, daß selbst recht kleine Schwefelsäuremengen einen unverkennbaren Mehrbefund an Phos-

[1]) Diese Ztschrft. **107**, 164 (1936), Tab. II.

phorsäure verursachen, was besonders bei der Bestimmung der Gesamtphosphorsäure in Superphosphaten von Belang ist, denn nach der französischen Methode enthält die zur Fällung kommende Lösung eine Gipsmenge, die etwa 0,12 *g* H_2SO_4 entspricht.

Des weiteren enthalten die salpetersauren Lösungen von Rohphosphaten, Superphosphaten und Thomasphosphaten erhebliche Mengen an Calcium und die letzten auch an Eisen. Von einer beeinträchtigenden Wirkung des Eisens darf man nach meinen Untersuchungen[1]) absehen. Wie es mit dem Calcium und der Schwefelsäure steht, ergibt sich aus der folgenden Versuchsreihe, bei der die Lösungen mit den angegebenen Mengen der zwei Stoffe versetzt wurden:

Tabelle II.

Nr.	Ca *g*	H_2SO_4 *g*	Verhältniszahlen
1	0	0	1,0028
2	0,108	0	0,9997
3	1,08	0	1,0135
4	0	0,078	1,0210
5	0,032	0,078	1,0310
6	0,071	0,116	1,0246

Der Calciumgehalt von Nr. 2 entspricht dem einer Lösung von 0,3 *g* Thomasphosphat und ist fast doppelt so groß wie der in einer Lösung von 0,15 *g* Rohphosphat enthaltene.

Nach der französischen Methode wird Thomasphosphat mit Salpetersäure aufgeschlossen. Dieses ist unstatthaft, weil die Salpetersäure oxydierend auf die in den Thomasphosphaten enthaltenen niedrigeren Phosphorverbindungen einwirkt, wodurch die Ergebnisse zu hoch ausfallen.

Aus den Versuchen Nr. 2 und 3 ist ersichtlich, daß nur große Calciummengen einen Mehrbefund an Phosphorsäure verursachen.

Versuch Nr. 4 entspricht dem Versuch Nr. 2 in Tab. I (S. 191). Das Ergebnis ist aber beinahe doppelt so hoch ausgefallen.

Das Calcium und die Schwefelsäure in Versuch Nr. 5 sind in Form einer wäßrigen Lösung von 0,108 *g* Gips zugesetzt worden. Das Ergebnis ist auffallend hoch, was die Unsicherheit der Methode bei Gegenwart von Schwefelsäure wiederum bestätigt.

In Versuch Nr. 6 entsprechen die zugesetzten Mengen an Ca und H_2SO_4 denen einer salpetersauren Lösung von 0,3 *g* Superphosphat. Das Ergebnis ist merkbar niedriger als das von Nr. 5, obgleich die Gehalte an Ca und H_2SO_4 größer sind.

[1]) Diese Ztschrft. **46**, 386 (1907).

An dieser Stelle sei erwähnt, daß ich vor mehreren Jahren dieselbe Beeinträchtigung durch abgeschiedenen Gips in salpetersauren Lösungen von Superphosphaten beobachtete, wie ich sie bei meinen grundlegenden Phosphorsäureuntersuchungen bei den mit Schwefelsäure aufgeschlossenen Thomasphosphatproben festgestellt hatte[1]). Aus diesem Grund ist das folgende Aufschlußverfahren bei der Bestimmung der Gesamtphosphorsäure in Superphosphaten hier im Laboratorium seit jener Zeit verwendet worden:

10 *g* der Probe werden in einem mit einem kleinen Trichter bedeckten Pyrexkolben mit 28 *ccm* Salpetersäure (D 1,4) und 7 *ccm* Salzsäure (D 1,18) bis zur Beendigung der Entwicklung roter Dämpfe vorsichtig gekocht, wonach die Flüssigkeit in einen 500 *ccm*-Meßkolben gespült, abgekühlt, mit Wasser bis zur Marke gefüllt und danach in einem Rotierapparat gedreht wird, bis aller Gips gelöst ist.

Meine vieljährigen Erfahrungen haben mir gezeigt, daß bei Doppelbestimmungen die beste Übereinstimmung beim Arbeiten mit großen Substanzmengen erhalten wird. Hierdurch werden nämlich die kleinen Unterschiede, die selbst nach sorgfältigster Mischung pulverförmiger Proben vorkommen können, am besten ausgeglichen. Die Aufmerksamkeit sei auch hier auf die beim Stehen heterogener Gemische stattfindende Entmischung durch das Herabsinken der schwereren und feinkörnigeren Partikelchen gelenkt.

Zur Vervollständigung dieser Untersuchungen teile ich die bei der Untersuchung einiger Handelsphosphate gefundenen Ergebnisse mit.

Diese Versuche habe ich aus dem Grund nicht mit Thomasphosphatproben ausgeführt, weil das für dieses Düngemittel von französischer Seite vorgeschriebene Aufschlußverfahren nicht zulässig ist.

Ferner sei bemerkt, daß die in Klammern angeführten Zahlen die Verhältniszahlen zwischen den nach der französischen Methode gefundenen Werten und den nach meiner Molybdän-Magnesiummethode gefundenen Zahlen ausdrücken.

Tabelle III.

	In Arbeit genommen *g*	Gefunden P_2O_5 % 1	2
A. Rohphosphate.			
Mo-Mg-Methode	0,50	33,90	38,63
Französ. Methode (ohne Abscheidung der Kieselsäure) .	0,20	33,51 (0,9885)	
	0,15	33,88 (0,9994)	38,37 (0,9933)
	0,10	34,13 (1,0168)	38,47 (0,9959)

[1]) Diese Ztschrft. **45**, 314 (1906).

	In Arbeit genommen g	Gefunden P_2O_5 % 1	2
B. Superphosphate.			
1. Gesamt-Phosphorsäure, französisches Aufschlußverfahren.			
Mo-Mg-Methode	0,6	19,39	
Französ. Methode	0,3	19,71 (1,0165)	
2. Wasserlösliche Phosphorsäure, Aufschlußverfahren: Rotiermethode.			
Mo-Mg-Methode	1,0	18,50	
Französ. Methode	0,3	18,49 (0,9995)	
	0,2	18,55 (1,0027)	

Wie man sieht, stimmen diese Ergebnisse im großen und ganzen mit den früheren Befunden überein.

Im einzelnen ist noch folgendes zu sagen:

Zu A. Bei Anwendung derselben Menge Fällungsmittel wächst das Gewicht der Phosphormolybdänsäure nicht so stark wie der Gehalt an Phosphorsäure, weshalb das hochprozentige Rohphosphat beim Arbeiten mit der vorgeschriebenen Substanzmenge zu niedrige Werte ergeben hat. Ebenso ist das Ergebnis beim niedrigprozentigen Rohphosphat, wenn mit mehr als der vorgeschriebenen Probemenge gearbeitet worden ist, zu niedrig.

Zu B. 1. Wegen der Gegenwart von Sulfaten ist das Ergebnis nach der französichen Methode erheblich höher als das nach meinem Verfahren.

Zu B. 2. Hier stimmen die Befunde unter sich am besten überein. Die Ursache ist sicherlich darin zu suchen, daß die Steigerung im Befund, die sonst bei Verminderung der in Arbeit genommenen Phosphorsäuremenge zum Vorschein kommt, in diesem Fall von der gleichzeitig eintretenden Verminderung der Sulfatmenge aufgehoben wird. In der 0,3 g Substanz enthaltenden Lösung waren 0,020 g H_2SO_4, in der 0,2 g enthaltenden nur 0,013 g H_2SO_4 zugegen.

Es soll noch angegeben werden, wie die Ergebnisse bei Bestimmung der Phosphorsäure in citronensäurehaltigen Flüssigkeiten ausfallen.

Bei diesen Versuchen sind die Substanzmengen so gewählt, wie sie bei der Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasphosphaten und der wasser- und citratlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten nach der französischen Methode vorhanden sind; die in Arbeit genommenen Phosphorsäuremengen entsprechen für die mit Citronensäure versetzten Lösungen Thomasphosphaten mit 10—20% P_2O_5, für die mit Ammoniumcitrat versetzten Superphosphaten mit 15—22,5% P_2O_5. Zum Vergleich sind einige der Verhältniszahlen von der letzten Spalte der

Tab. I[1]) samt einem Versuch mit Kieselsäurezusatz angeführt. Sie entsprechen Analysen von Rohphosphaten mit rund 17—39% Gesamt-P_2O_5.

Die französische Methode unterläßt die Abscheidung der Kieselsäure in den citronensauren Auszügen. Weil ich früher[2]) in 50 *ccm* eines citronensauren Auszugs von 0,5 *g* Thomasphosphat 0,025 *g* SiO_2 gefunden habe, sind auch einige Versuche unter Zusatz von Kieselsäure angestellt worden.

Tabelle IV.

In Arbeit genommen P_2O_5 *g*	Versetzt mit			Ohne Zusatz von Citronensäure
	SiO_2 *g*	Citronensäure 0,5 *g*	Ammoniumcitrat, 4 *g* Citronensäure entsprechend	*g*
0,0250	—	1,0032	—	1,0088
0,0376	—	1,0034	1,0007	1 0042
0,0456	—	—	—	1,0028
0,0501	—	1,0018	0,9989	—
0,0501	0,013	1,0011	—	—
0,0501	0,026	0,9999	1,0064	1,0097
0,0522	—	—	—	0,9997
0,0563	—	—	0,9971	—
0,0587	—	—	—	0,9956

Die vorhandenen Citronensäuremengen haben somit die Ergebnisse nur in geringerem Maße beeinflußt. Die früher festgestellte Neigung zum Abfall in den Verhältniszahlen bei Steigerung des Phosphorsäuregehaltes kommt aber auch hier zum Vorschein.

Bei Gegenwart von Kieselsäure waren die Filtrate vom Molybdänniederschlag in den zwei mit 0,5 *g* Citronensäure versetzten Lösungen, bei denen die Ergebnisse kaum und jedenfalls nicht in erhöhter Richtung beeinflußt sind, gelb gefärbt, was ohne Zweifel auf Silicomolybdänsäure zurückzuführen ist. In den anderen zwei Versuchen, bei denen die Befunde zu hoch sind, waren die Filtrate farblos. Es wurde noch ein Versuch mit 0,13 *g* SiO_2 in Angriff genommen: er ließ sich indessen nicht zu Ende führen, weil das Filter verstopft wurde.

Aus meinen früheren Untersuchungen[3]) zog ich den folgenden Schluß:

„Nach meinen Versuchsergebnissen darf man der direkten Molybdänmethode, und sogar in bequemer Ausführung, einen Genauigkeitsgrad von etwa 1:100 beilegen, wenn nur die kalte Fällung und ein nicht allzugroßer Überschuß an Molybdänlösung benutzt wird, und in diesem Fall

[1]) Diese Ztschrft. **107**, 163 (1936). — [2]) Diese Ztschrft. **45**, 311 (1906). — [3]) Diese Ztschrft. **46**, 391 (1907).

ist auch die Anwendung der Formel $P_2O_5 \cdot 24\,MoO_3$ bei der Berechnung der Versuchsergebnisse zu verteidigen."

Dasselbe läßt sich nach diesen Untersuchungen auch von der französischen Methode sagen, jedoch mit der Einschränkung — die auch für meine direkte Molybdänmethode gilt — daß die zu fällende Lösung nur wenige *cg* Schwefelsäure enthalten darf, denn bei Gegenwart größerer Mengen Sulfat kann man mehrere Prozent zu viel Phosphorsäure finden.

Kopenhagen, V. Steins analytisk-kemiske Laboratorium. November 1936.

Über die Bestimmung und den Nachweis des Fluor-Ions mit Lanthan.

Von

Pia Giammarino.

Laboratorio Chimico-petrografico del R. Ufficio Geologico d'Italia, Rom.

[Eingegangen am 18. Dezember 1936.]

Unter dieser Überschrift erschien in dieser Zeitschrift vor einiger Zeit eine Abhandlung von Joseph Fischer[1]), deren quantitativer Teil gemeinsam mit Eberhard Müller ausgearbeitet war. In dieser Arbeit legten die Verfasser dar, daß sie die von R. J. Meyer und W. Schulz[2]) vorgeschlagene Lanthanacetatmethode zur quantitativen Bestimmung von Fluor nachgeprüft hätten, und daß es ihnen nicht gelungen wäre, mit dieser Analysenvorschrift gute Ergebnisse zu erhalten. Denn der Niederschlag war schwer filtrierbar und die Werte zeigten keine befriedigende Übereinstimmung und Genauigkeit. Sie bemühten sich darauf, die Methode von Meyer und Schulz zu modifizieren, um ein brauchbares Verfahren für die quantitative Bestimmung von Fluor mit Lanthan zu gewinnen. Ihre Untersuchungen führten jedoch zu keinem Erfolg. Bei dieser Sachlage halte ich es für angebracht, eine Arbeit[3]) zu erwähnen, die ich im Jahre 1926 über meine Versuche zur Bestimmung von Fluor mittels seltener Erden veröffentlicht habe. Diese Versuche waren mit Thorium und Cerium schon ausgeführt worden und mit Lanthan bereits im Gang, als die Arbeit von R. J. Meyer[4]) erschien. Ich konnte daher die Methode von Meyer nachprüfen. Schon damals bewies ich in meiner Abhandlung, daß die Lanthanacetatmethode nach Meyers Vorschrift zu ganz falschen Ergebnissen führt und daß die hauptsächlichen Ursachen der Nichtübereinstimmung und Ungenauigkeit der Werte folgende waren:

---

[1]) Diese Ztschrft. **104**, 344 (1936). — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **38**, 203 (1925); vergl. diese Ztschrft. **69**, 465 (1926). — [3]) Boll. R. Ufficio Geologico d'Italia **51**, Nr. 19, 1 (1926). — [4]) Ztschrft. f. angew. Chem. **37**, 390 (1924); vergl. diese Ztschrft. **69**, 352 (1926).

1. Im Gegenteil zu Meyers Behauptung enthält der durch Zusatz von Lanthanacetatlösung zu einer Fluoridlösung entstehende Niederschlag die Verbindungen LaF_3 und $La(C_2H_3O_2)_2$ nicht im Verhältnis 1:1, sondern im Verhältnis von ungefähr 1:0,5.

2. Die nach dem Glühen des Niederschlags zurückbleibende Menge von LaF_3 beträgt nur ungefähr 50% des theoretischen Wertes. Sie schwankt um diesen Prozentsatz in erheblicher Weise, auch wenn der Niederschlag zuvor bei 130° getrocknet worden ist.

Ich schlug daher eine Modifikation vor, die dieser Fluorbestimmung eine größere Genauigkeit gibt. Dadurch wurde die Anwendung der so einfachen, schnellen und empfindlichen Lanthanmethode für die gravimetrische Bestimmung von Fluor auch in Gesteinen möglich, in denen dieses Element sehr wichtig und verbreitet ist, aber in den meisten Fällen nur in sehr kleinen Mengen vorkommt.

Hinsichtlich der Filtrationsschwierigkeit des Lanthanacetatfluorids kann ich versichern, daß dieser Niederschlag sehr leicht filtriert und gewaschen werden kann, wenn man die von mir angegebenen Fällungsbedingungen beachtet (zu der neutralen Untersuchungslösung fügt man in der Kälte 1 *g* Ammoniumacetat, 0,6 *ccm* Eisessig, überschüssige 2%ige Lanthannitratlösung mit einer gesamten Flüssigkeitsmenge von 100 *ccm* zu, rührt stark und wiederholt um und läßt den Niederschlag über Nacht stehen). Bezüglich weiterer Einzelheiten über meine Versuche und über die Fluorbestimmung in Gesteinen verweise ich auf die vorhin erwähnte Originalarbeit.

Auf die Reaktion zwischen Fluor und Lanthan gründet sich auch ein brauchbares nephelometrisches Verfahren zur Bestimmung kleiner Fluormengen[1]), das von mir gleichzeitig ausgearbeitet worden ist.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Fresenius. A. Schleicher.

Literatur. H. Mohler, Lösungsspektren mit Spektren der Vitamine, Hormone, des Lignins und der chemischen Kampfstoffe und Einführung in die Absorptionsspektrophotometrie für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner, Biologen und Studierende. 92 Seiten. Verlag von Gustav Fischer, Jena 1937. Preis geb. RM 6.50.

Aus dem vorliegenden Buch geht deutlich hervor, welche Möglichkeiten die Absorptionsspektrophotometrie bei wissenschaftlichen und

[1]) C. Perrier und Pia Giammarino, Boll. R. Ufficio Geologico d'Italia **51**, Nr. 16, 1 (1926).

praktischen Untersuchungen bietet. Zur Einführung dient ein absichtlich kurz gehaltenes Kapitel über die Methodik, das aber ein Verständnis der Vorgänge bequem vermittelt. Dann werden die im Titel angegebenen Gebiete ausführlich behandelt, wobei z. B. der Abschnitt über die Anwendung der Absorptionsspektrophotometrie auf die Lebensmittelchemie sehr eindrucksvoll ist. Die Leser dieser Zeitschrift wissen, daß der Verfasser auf dem von ihm dargestellten Gebiet, das zunehmende Bedeutung erlangen wird, wesentlich mitgearbeitet hat. In unserer Zeitschrift findet sich ja eine Reihe von Veröffentlichungen aus seiner Feder, die neueste Arbeit in diesem Heft[1]). Vielen Lesern wird daher die vorliegende Schrift willkommen sein. R. Fresenius.

Quantitative Spektralanalyse[2]). So weit hier apparativ Neues mit methodisch Neuem verbunden ist, soll hier über ersteres berichtet werden.

Die Herstellung spektralreiner Kohlen dürfte wachsendem Interesse begegnen. A. K. Russanow[3]) beschreibt Versuche, bei welchen er die zu reinigenden Kohlen durch Glühen mittels des elektrischen Stromes behandelt. Er erhitzt sie während 10 sek bis 3 min auf 1165—2900° C und beobachtet alsdann das Verschwinden der Linien der Verunreinigung. Es zeigt sich, daß die Befreiung der Kohlen von Fe, Si, Al, Ti und V schon bei Temperaturen unterhalb 2480° erfolgt und bei 2700° nur wenige Sekunden Zeit braucht, so daß der Reinigungsprozeß an der Luft erfolgen kann.

Diesem Verfahren schließt sich das von H. Moritz[4]) entwickelte folgerichtig an. Er erhitzt im Lichtbogen mit 30 Amp. bei 45—50 V während etwa ½ min. Die angespitzte Elektrode wird während des Brennens so geführt, daß der Bogen rund um die Seitenwand der zentral ausgebohrten Kohle herumwandert. Die so gereinigten Kohlen zeigen nur noch die Linien des Bors, sowie die des Calciums und Magnesiums, welch letztere aber auch aus dem Staub der Zimmerluft stammen können.

Für die Kalibrierung der Orientierungsskala empfiehlt G. Neumann[5]) die zwischen zuverlässig liegenden Emissionslinien gelegenen Stellen nicht graphisch, sondern rechnerisch zu interpolieren.

Die Rolle der Beleuchtung für die quantitative Spektralanalyse behandeln R. Breckpot und L. Lialine[6]) in eingehenden Versuchen.

Die Abbildungsfehler (Koma, Astigmatismus) sind in Aufnahmen und Registrierkurven niedergelegt.

Eine apparative Neuheit als Auswirkung eines neuen Verfahrens geben A. P. Snessarew, N. N. Rosanow und P. J. Assoskow[7]). Das von dem ersteren entwickelte Verfahren einer spektroskopischen Bestimmung[8]) besteht darin, daß die Konzentration eines Metalles angegeben wird, bei welcher eine bestimmte Linie gerade noch wahrzunehmen

[1]) Diese Ztschrft. **108**, 167 (1937). — [2]) Fortsetzung, vergl. diese Ztschrft. **107**, 352 (1937). — [3]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **219**, 332 (1934). — [4]) Zentrbl. f. Mineral., Geol. u. Paläont. A 1935, S. 284. — [5]) Biochem. Ztschrft. **248**, 208 (1932) u. frühere. — [6]) Ann. Soc. scient. Bruxelles B **55**, 30 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3952 (1935). — [7]) Journ. f. prakt. Chem. **142**, 237 (1935). — [8]) Journ. f. prakt. Chem. **141**, 327 (1934).

ist. Sie wurde z. B. für Lithium zu 1,0728 γ/ccm gefunden. Die Salzlösung wird an einer Platinspirale von 3—5 Windungen und 0,5 *mm* Drahtdicke im Abstand von 25 *mm* über der Spitze der Bunsenflamme eingetrocknet, dann bis zu 1 *cm* über den inneren farblosen Kegel geführt und beobachtet. Die Genauigkeit des Verfahrens ist natürlich sehr gering. An Stelle der Beobachtung des Verschwindens der Linie — durch fortgesetztes Verdünnen der Lösung — kann aber auch die Messung der Lichtintensität einer vor das Spektroskop gestellten Lichtquelle dienen, welche zur Unsichtbarmachung der Spektrallinie ausreicht. Hierzu wurde nun ein besonderer Apparat, ein Lichtausgleicher, konstruiert. Er besteht aus einem Messingrohr, das an dem geschlossenen Ende mit einer kleinen elektrischen Handlaternenlampe (besser Diffusionslampe) und einem verstellbaren Schirm versehen ist. Der Schirm besteht aus einem Messingrahmen, in welchen Platten aus rauchfarbenem Glas von verschiedener Dicke oder Papierblättchen (1—10 Stück) eingespannt sind. Die Glühlampe wird aus einem Akkumulator gespeist, die Stromstärke durch einen Rheostaten reguliert und der Verbrauch an einem Galvanometer abgelesen. Der Linienintensität entspricht ein gewisser Galvanometerausschlag. Der Schirm beleuchtet das Blickfeld gleichmäßig und gestattet durch Umstellen auf verschiedene Dicken die Beleuchtungskraft zu ändern; ergänzend wird auch die Glühkraft des Lämpchens geändert. Das Messingröhrchen tritt an Stelle der Mikroskala. Die Apparatur ist natürlich zu standardisieren und in Beziehung zu den gesuchten Konzentrationen zu bringen. An Hand von Tabellen wird die Untersuchung von Li-, Na- und Ba-Salzen gezeigt. Die ermittelten Konzentrationen reichen bei Li von $1{,}6—8 \cdot 10^{-1}\ g/l$, bei Na von $0{,}7 \cdot 10^{-3}$ bis $0{,}35 \cdot 10^{-2}\ mg/l$, für Ba von 3,2 bis 2,0 g/l. Die Beziehungen zwischen Galvanometerausschlägen und der Konzentration von $0{,}1 \cdot 10^{-2}$ bis $0{,}4 \cdot 10^{-2}\ g/l$ für Na erscheinen graphisch als Gerade. Für dieses Metall ist der Nullpunkt jeweils vorher festzustellen. Es werden zwei bis drei Ablesungen je Minute gemacht und die Werte gemittelt. Die Methode ist bei rasch durchzuführenden Kontrollen sehr geeignet und soll noch weiter entwickelt werden[1]).

Eine praktische photometrische Anordnung zur Untersuchung der Emissionsspektren beschreibt R. Breckpot[2]). Die photographische Aufzeichnung wird durch eine Projektion ersetzt. Die Empfindlichkeit der Anordnung, das Auflösungsvermögen, das Belichtungs- und Vergrößerungsverfahren werden erörtert; das Berechnungsverfahren wird an einem Beispiel erläutert und seine Richtigkeit allgemein bewiesen.

W. Kroll[3]) studiert die Verwendung einer Sperrschichtphotozelle in der Spektrographie, insbesondere zwecks Beseitigung der durch ungleichmäßige Belichtung auftretenden Fehler bei der Methode der Vergleichsspektren. Dabei ist natürlich die spektrale Empfindlichkeit der Zelle — verwendet wird hauptsächlich die Selenzelle — zu berücksichtigen. Sie gestattet, die oft sehr großen Lichtunterschiede auszugleichen, doch

[1]) Als visuelles Verfahren erinnert es an A. K. Russanow, diese Ztschrft. **98**, 335 (1934). — [2]) Ann. Soc. scient. Bruxelles B **54**, 299 (1934). — [3]) Metall u. Erz **31**, 105 (1934).

ist sie bei Kohlebogenentladung nicht zu verwenden, wie auch starke Temperaturstrahlung im Bogen zwischen Metallspitzen vermieden werden muß.

Zu der Frage der Verwendung von Elektronenröhren und ungedämpften Hochfrequenzschwingungen macht G. Potapenko[1]) neue Vorschläge. Auf diesem Gebiet sind die Anregungen von Walther Gerlach und E. Schweitzer wohlbekannt. Auch die apparativen Arbeiten von O. Feußner gehören hierhin. Als erster dürfte wohl Potapenko[2]) die Einführung der Elektronenröhre vorgeschlagen haben. Weitere Beiträge lieferten Goroncy und Urban[3]). Sie wünschen eine in weiten Grenzen konstante Amplitude und Frequenz der Wellenzüge und genügend konstante Anregung. Ihre Anordnung, die hier im einzelnen nicht angegeben werden kann, liefert einen solchen Funken, welcher bei hoher Konstanz das zu untersuchende Material schonendst behandelt. Er dient insbesondere bei der Untersuchung von Metallen, in der gerichtlichen Medizin und Kriminalistik. Blei und Quecksilber lassen sich noch bis zu 10^{-8} *g* in einem Tropfen nachweisen.

Nach G. Potapenko hat jedoch diese Schaltungsweise den Nachteil, daß die Spannung in der Funkenstrecke nie größer als die im Schwingungskreis, bezw. der Größenordnung der Betriebsspannung der Röhre ist. Seine Neuanordnung hat die Art eines Resonanztransformators. Sie liefert bei einer Frequenz von 1,5 bis 7,5 . 10^{-6} ($\gamma = 200 - 40 m$) eine Spannung von 80—100 kV. Man erhält praktisch luftlinienfreie, gut reproduzierbare Spektrogramme[4]).

Von Interesse sind hierzu auch die Erfahrungen, welche K. Ruthardt[5]) mitteilt. Die Hochfrequenzanregung hat sich gut bewährt bei der Untersuchung von pflanzlichem und tierischem Material[6]), Filterrückständen, ferner bei der von Metallfolien, Salzen in Pastillenform und nicht zu harten Mineralien. Nicht geeignet ist sie für die Untersuchung von festen Metallproben und Lösungen. Ihre Empfindlichkeit beträgt 0,1—1 γ je 1 *g*. Die elektrische Anordnung ist im wesentlichen die von Gerlach und Schweitzer[7]) angegebene, doch mit einigen wichtigen Änderungen der Abmessungen. An Stelle des Induktoriums tritt ein Wechselstromstreutransformator[8]), der bei einer primären Stromstärke von 5,0—5,5, bezw. 2,5—2,7 Amp. von 110, bezw. 220 auf 12000 Volt transformiert. Die Löschfunkenstrecke besteht aus zwei runden Zinkplatten von 3—4 *cm* ⌀ im Abstand von 2—5 *mm*, jede einzeln isoliert. Die Primärspule des Tesla-Transformators erhält 8—16 Windungen bei 35 *cm* ⌀, die Sekundärspule besitzt 140 Windungen von 1 *mm* starkem Draht und hat 26 *cm* ⌀. Die Analysenfunkenstrecke bildet die 8 *qcm* große Plattenelektrode, auf welcher die 0,5 *mm* starke Glasplatte

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **215**, 44 (1933). — [2]) Verhand. d. Wiss. Forsch. Inst. f. Phys. u. Krist. d. Moskauer Univ. Heft 3 (1925). — [3]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **211**, 28 (1933); vergl. diese Ztschrft. **99**, 47 (1934). — [4]) Vergl. dagegen Walther und Werner Gerlach, Die chemische Emissionsspektralanalyse II, S. 11 (1933). — [5]) Metallwirtschaft, -wissenschaft u. -technik **13**, 869 (1934). — [6]) Z. B. auch Knochen. - - [7]) a. a. O. S. 9. — [8]) Von H. Magnus, Nürnberg.

ruht. Auf diese Dicke derselben wird größter Wert gelegt, da eine stärkere Platte die Energie des Funkens so verringert, daß er selbst zu lichtschwach wird. die Funken schlagen von allen Seiten um die Platte zum Metallteller, zerstören die Glasplatte[1]) und verunreinigen den Funken. Man kann die Energie des Funkens durch Änderung der Kapazitäten oder des Abstandes der Platten der Knallfunkenstrecke verändern, und es zeigen die Versuche, daß es günstiger ist, mit geringer Kapazität (4000 *cm*) und geringem (4 *mm*) Abstand zu arbeiten, da man dabei die primär verwendete (1. Schwingungskreis) Stromstärke von 2,5 Amp. sekundär besser (200 bis 250 mA.) verwendet, die Energie somit nicht zum großen Teil in der Knallfunkenstrecke verschwindet. Durch weitere Verringerung des Abstandes kann man den Energieverbrauch noch weiter heruntersetzen, insbesondere für kleine Substanzproben, und erhält einen schärfer lokalisierten Funken[2]). Die Größe der Elektrodenplatten ist gleichgültig, auch die Schaltung von zwei Platten statt einer.

Das Präparat selbst wird nicht mit $NaNO_3$-Lösung befeuchtet, wohl aber das Filter — ein Abbrennen desselben wird vermieden. Zum Schluß erhält das Präparat 1 Tropfen konz. Salzsäure. Bei der Untersuchung von Metallen findet keine so starke Aufrauhung der Oberfläche statt, wie etwa beim Abreißbogen, gegebenenfalls schaltet man kleine Kapazitäten in den Hochfrequenzkreis, bezw. verringert man die Zahl der Windungen der Sekundärspule.

Tritt an Stelle der Knallfunkenstrecke eine Senderöhre, so erhält man wohl einen gleichmäßigen Funken, aber einmal ist der Betrieb teurer, zum andern ist diese Anregung empfindlicher gegen Änderung in der Abstimmung der beiden Kreise, die doch selbst nicht empfindlich sein soll gegen Änderungen, welche durch das zu untersuchende Präparat gegeben sind. Schließlich und nicht zuletzt genügt aber auch die mit der Zink-Knallfunkenstrecke erreichte Empfindlichkeit für die Mehrzahl der wichtigen Metalle, wie auch für P und Si.

Die Natur des Spektrums ist weniger von den elektrischen Bedingungen als vor allem von der Natur des Präparates abhängig. Bei sehr feuchtem Präparat (Filter) überwiegen die Bogen-, bei trockenem die Funkenlinien. Man erhält also zumeist ein gemischtes Spektrum, womit eine quantitative Aussage aber keineswegs ausgeschlossen ist. Banden stören wenig: bei zu geringer Energie, bei welcher die Verbrennung zu lange dauert, können sie natürlich störend wirken.

Für die quantitative spektrographische Untersuchung von Metallsalzlösungen sei hier als apparative Sonderheit die Beschreibung der Lösungselektrode von F. Twyman und C. St. Hitchen[3]) nachgeholt. Nach dem Prinzip der Tropfelektrode rinnt die Lösung langsam aus einem Vorratsgefäß in einen Quarzcylinder (20 *mm* Länge und 2 *mm* innerer Durchmesser). Dieser ist oben auf 3 *mm* Länge als Überlauf geschlitzt. In

[1]) Vergl. dagegen A. Schleicher und N. Brecht-Bergen, diese Ztschrft. **103**, 198 (1935). — [2]) Etwa 170—250 mA im 1. und 1,5—2,5 A im 2. Schwingungskreis. — [3]) Proc. Roy. Soc. of London Ser. A. **133**, 72 (1931).

ihm zentriert ist ein Golddraht als untere Elektrode geführt. Als obere dient ein Graphitstift (6 *mm* ⌀). Die Entladung erfolgt zwischen der oberen Elektrode und der sich ständig erneuernden Flüssigkeit. Die mit dieser Apparatur ausgeführte Arbeitsweise und ihre Ergebnisse bringen heute nichts wesentlich Neues.

Auch W. R. Brode und J. G. Steed arbeiten nach ihr, ersetzen jedoch die beiden Elektroden durch Kupferdrähte.

Endlich sei auf ein kinematisches Verfahren verwiesen, über welches A. Betim[1]) berichtet. Nach diesem schon 1918 vorgeschlagenen Verfahren[2]) wird eine photographische Platte hinter einem Spalt, auf den das Spektrum des betreffenden Elementes fällt, vertikal verschoben, so daß die Länge der Spektrallinien auf der Platte als Maß für die im Präparat vorhandene Menge des betreffenden Elementes dient. Die zitierte Arbeit bringt theoretische Ausführungen hierzu.

A. Schleicher.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

C. Mahr. D. Brzeziner.

Halogene. Die maßanalytische Bestimmung der Halogene mittels Mercuronitratlösung ist bereits öfter unter Verwendung von Adsorptionsindikatoren bearbeitet worden[3]). M. Stschigol[4]) beschreibt diese Titration unter Anwendung von Ferrinitrat und Rhodanid als Indikator: Ein Überschuß des Quecksilbersalzes bindet die Rhodan-Ionen, wodurch die vorher rotgefärbte Lösung entfärbt wird. Zur Durchführung der Titration gibt man zu der Chlorid- oder Bromidlösung 1 *ccm* 0,05 n-Ammoniumrhodanidlösung und 2—3 *ccm* einer schwach salpetersauren, konzentrierten Ferrinitratlösung. Die rotgefärbte Lösung wird mit der 0,1 n-QuecksilberI-nitratlösung titriert, bis die Flüssigkeit vollständig entfärbt ist. Von dem Verbrauch an Maßlösung zieht man die Anzahl *ccm* ab, die man im Blindversuch zur Entfärbung der gleichen Menge Rhodanid- und Eisenlösung gebraucht hat. Zur Bestimmung des Jod-Ions versetzt man mit einem Überschuß von Mercuronitratlösung, filtriert den aus Quecksilber, QuecksilberI-jodid und QuecksilberII-jodid bestehenden Niederschlag ab, wäscht ihn 4—5mal mit etwa 10 *ccm* ganz schwach salpetersaurem Wasser aus (wobei sehr merkliche Mengen HgJ_2 in Lösung gehen. C. M.) und oxydiert das einwertige Quecksilber in dem mit Salpetersäure angesäuerten Filtrat durch einen kleinen Überschuß gesättigter Kaliumpermanganatlösung. Den Permanganatüberschuß zerstört man mit etwas Ferrosulfatlösung und titriert nun das vorhandene Quecksilber-II-nitrat mit Ammoniumrhodanidlösung, bis eine schwache Rotfärbung den Endpunkt anzeigt. Der Unterschied von angewendeter Mercurosalzlösung und zurücktitrierter Mercurilösung gibt die vom Jodid verbrauchte Menge QuecksilberI-nitrat an. C. Mahr.

[1]) Ann. Acad. brasil. Sci. **5**, 135 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 2948 (1934); Compt. rend. **198**, 566 (1934). — [2]) Compt. rend. **166**, 465 (1918). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **103**, 207 (1935). — [4]) Ann. Chim. anal. appl. [3] **18**, 61 (1936).

Platinmetalle. Über die quantitative mikroanalytische Bestimmung einiger Platinmetalle in einfachen und komplexen Salzen. Mit Rücksicht auf die mit Substanzen dieser Gruppe gebotenen Sparsamkeit empfehlen Julius Meyer und K. Hoehne[1]) die mikroanalytische Bestimmung durch Glühen der Salze in der Mikromuffel von F. Pregl[2]). Zunächst wird vorsichtig bei Luftzutritt erhitzt und nach Verflüchtigung des nichtmetallischen Anteils stark geglüht. Die Beobachtung Pregls, daß bei Platin-Halogen-Verbindungen geringe Verluste durch Verflüchtigung von Platin-Halogeniden entstehen, wird von den genannten Verfassern nur beschränkt zugegeben, und zwar in Fällen, in denen der vorhandene Wasserstoff nicht ausreicht, das Halogen als Halogenwasserstoff zu binden. Bei organischen Verbindungen geht die Zersetzung glatt. Liegen Salze mit Nitrogruppen vor, so ist ein Erhitzen im Wasserstoffstrom erforderlich, weil sonst Verpuffen eintreten könnte.

Rhodiumsalze lassen sich nicht wie Platinsalze in der Mikromuffel behandeln. An der Luft erhitzt, oxydiert sich das Chlorid $RhCl_3 . 3 H_2O$ unter teilweiser Bildung von Rhodiumoxyd. Wird dagegen von vornherein im Wasserstoffstrom geglüht, so erhält man metallisches, helles Rhodium. Bei sich aufblähenden Substanzen wird zuerst langsam im Wasserstoffstrom verkohlt, hierauf der Wasserstoff durch Kohlensäure verdrängt und schließlich die organische Substanz im Sauerstoffstrom verbrannt. Sodann wird der Sauerstoff wieder durch Kohlensäure ersetzt, teilweise auftretende Oxydmengen im Wasserstoffstrom reduziert und im Kohlensäurestrom erkalten gelassen. Durch die Anwendung der Kohlensäure soll eine Absorption von Wasserstoff durch das erkaltende Rhodium verhindert werden.

Iridium. Wie bereits W. Palmaer[3]) nachwies, wird feinverteiltes Iridium beim Glühen an der Luft teilweise oxydiert. Es wird deshalb ebenfalls, wie vorhin bei Rhodium angegeben, im Kohlensäure- und Wasserstoffstrom geglüht.

Ruthenium. Dasselbe gilt von Rutheniumsalzen. An der Luft geglühtes Ruthenium läuft infolge Oxydation blauschwarz an, wird aber nach Reduktion im Wasserstoffstrom wieder silberweiß.

Osmium. Beim Glühen von Osmiumsalzen bei Luftzutritt verflüchtigt sich ein erheblicher Anteil des Osmiums als Osmiumtetroxyd. Es ist daher auch hier das Glühen im Wasserstoffstrom vorzunehmen.

Palladium. Hier ist zu beachten, daß Palladiumsalze, vor allem das Chlorür, sich im Wasserstoffstrom schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen. Das empfohlene Abkühlenlassen im Kohlensäurestrom ist besonders zu beachten wegen der sonst erheblichen Absorption von Wasserstoff durch das fein verteilte Palladium.

In Verfolg dieser Arbeit haben die Verfasser auch versucht, die mikroanalytische Bestimmung des Goldes in gleicher Weise durchzuführen. Es zeigte sich, daß besonders halogenhaltige Goldsalze eine merkliche

[1]) Mikrochemie **19**, 64 (1935). — [2]) Die quantitative organische Mikroanalyse. 3. Aufl., S. 180 (1930). — [3]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **10**, 321 (1895); **13**, 211 (1897).

Verflüchtigung an Gold beim Glühen an der Luft erleiden. Im Wasserstoffstrom wird die Flüchtigkeit zwar nicht ganz behoben, aber auf ein geringes Maß zurückgedrängt. D. Brzeziner.

Über die Analyse von Vernickelungssalzen berichtet J. Malý[1]). Nach seinen Ausführungen läßt sich die Analyse wesentlich erleichtern, wenn man die Borsäure mit Äther extrahiert. Zu diesem Zweck werden 10 *g* des Salzgemisches 3 Stunden lang mit Äther im Soxhletapparat behandelt; der Ätherauszug wird dann eingedampft und nach Zusatz von 5 *ccm* Glycerin die Borsäure volumetrisch mit 0,1 n-Lauge bestimmt. Den Salzrückstand löst man in heißem Wasser und titriert — bei etwaiger Rotfärbung durch Methylorange — die freie Schwefelsäure ebenfalls mit der gleichen Lauge.

Bei der Kobaltbestimmung mit Nitroso-β-naphthol löst L. Philippot[2]) den vollkommenen trockenen Nitroso-β-naphthol-Kobaltniederschlag in Salpetersäure, dampft den Aufschluß mit konz. Schwefelsäure bis zum beginnenden Abrauchen der letzteren ein, nimmt mit Wasser auf, macht mit konz. Ammoniak ammoniakalisch und elektrolysiert heiß bei 4 V und 1,5 Amp. Geringe Nickel-, Zink- oder Eisenmengen beeinflussen die Analyse nicht.

Rascher läßt sich die Bestimmung durchführen, wenn man die schwefelsaure Kobaltlösung nicht bis zum Abrauchen von SO_3-Dämpfen erhitzt, sondern verdünnt, mit Kaliumcarbonat abstumpft und ohne weiteres elektrolysiert. D. Brzeziner.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

P. Haas. O. Frhr. v. Lupin.

Organische Mikroanalyse. Qualitative Analyse. In seiner 2. Mitteilung[3]) über Krystallfällungen durch Aussalzung beschreibt L. Rosenthaler[4]) Aussehen und Grenzkonzentrationen 1. der Krystallfällungen, die nach der Technik der 1. Mitteilung aus Naphtholen, Polyphenolen, Schlafmitteln, Chloramin, aromatischen Diaminen und p-NH_2-Diphenylamin erhalten wurden, 2. der fällenden Salze (Alkali- und NH_4-nitrat, -sulfat-, -chlorid). Wegen allzuvieler Einzelheiten sei auch diesmal auf die Originalarbeit verwiesen.

Quantitative Analyse. In Fortführung seiner früheren Arbeiten[5]) über die Äthylalkohol-Mikrobestimmung oxydiert M. Nicloux[6])

---

[1]) Chem. Listy Vědu Průmysl **29**, 24 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1584 (1935). — [2]) Bull. soc. chim. Belg. **44**, 140 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1923 (1935). — [3]) Mikrochemie **16**, 37 (1934); vergl. diese Ztschrft. **107**, 294 (1936). — [4]) Mikrochemie **18**, 50 (1935). — [5]) M. Nicloux, Compt. rend. soc. de biologie [10] **3**, 841, 1126 (1896); **56**, II, 82, 652 (1904); **103**, I, 1158 (1930); vergl. hierzu diese Ztschrft. **38**, 257 (1899). — [6]) Bull. de la soc. de chim. biol. **13**, 857 (1931); Erwähnung vergl. diese Ztschrft. **97**, 464 (1934).

den Alkohol in geschlossenem Rohr mit einer bestimmten Menge überschüssiger $K_2Cr_2O_7$-Lösung in schwefelsaurem Medium genau festgelegter Konzentration bei konstanter Temperatur unter 100°. Das nichtreduzierte Bichromat wird bestimmt, indem man einen Überschuß von Mohrschem Salz zusetzt und diesen mit $KMnO_4$-Lösung zurücktitriert. Daraus wird die Alkoholmenge berechnet.

Reagenzien: 1. $K_2Cr_2O_7$: Lösung A enthält 4,262 *g/l*; 2 A 8,524 *g/l*; 5 A 21,310 *g/l*. Auf diese praktisch unveränderlichen Lösungen beziehen sich die folgenden. 1 *ccm* A entspricht 1 *mg* Alkohol. 2. Mohrsches Salz: 17,027 *g/l*. 2 *ccm* reduzieren 1 *ccm* A. 3. $KMnO_4$-Lösung, 1,373 *g/l*. Genau gegen (2) gestellt. 4. Schwefelsäure von 66,6 Vol.-% = 2 Vol. gekochte Schwefelsäure (D 1,84), mit 1 Vol. dest. Wasser verdünnt. *Stellung der Lösungen:* Zur Stellung von (2) mißt man mittels einer geeichten Pipette 1 *ccm* (1) 5 A ab, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und gibt, gleichfalls mit geeichter Pipette, 10 *ccm* (2) zu. Man fügt sofort, z. B. 0,2 *ccm* (2), aus einer 2 *ccm*-Bürette (mit 0,01 *ccm*-Teilung) zu[1]), dann läßt man aus einer anderen ebensolchen Bürette (3) zutropfen, bis zum Farbumschlag Grün-Purpurstichig-Grün (innerhalb zweier Tropfen von 0,01 *ccm*). Ist (2) genau bereitet, so sind 0,2 *ccm* (3) zum Zurücktitrieren nötig.

Ausführung: In ein Probierglas von 20 *mm* Außendurchmesser mit sehr sorgfältig eingeschliffenem Glasstopfen von 10—12 *mm* Durchmesser bringt man 5 *ccm* Probelösung, die nicht mehr als 5 *mg* Alkohol enthalten sollen. Man setzt 2,5 *ccm* (4) zu, kühlt ab und fügt sofort mittels einer in 0,01 *ccm* geteilten Pipette oder Bürette (1) A, 2 A oder 5 A in geringem Überschuß über das nötige Volumen[2]) zu. Man setzt den mit Schwefelsäure befeuchteten Stopfen fest ein, schwenkt das Röhrchen sanft um und stellt es auf 1 Stde. in ein auf 85° eingestelltes Wasserbad[3]) bis zur Höhe des inneren Flüssigkeitsspiegels (Fixierung durch einen Gummiring an jedem Röhrchen). Dann kühlt man das Röhrchen ab[4]). Nun bringt man (2), in geringem Überschuß über (1), hinein und bestimmt diesen Überschuß mit (3) bis zum Umschlag in Purpur oder Rosa. (2) und (3) werden mit Büretten wie oben zugesetzt. Bei einer Alkoholmenge von etwa 5 *mg* ist der relative Fehler 2‰, bei 1—3 *mg* Alkohol 5‰, bei 0,5 *mg* 1%, bei 0,1 *mg* 5%. Als Blindwert ist bei Mengen unter 0,5 *mg* 0,01 *mg* Alkohol abzuziehen. *Berechnung:* $a - \frac{b-c}{2} = mg$ Alkohol. [a = *ccm* (1), in A ausgedrückt, b = *ccm* (2), c = *ccm* (3)]. Kontrollversuche siehe im Original.

Bei sehr verdünnten Lösungen kann man unter sonst gleichen Bedingungen mit 10 *ccm*, entsprechend 0,2 *mg* Alkohol, arbeiten. Dadurch

[1]) Beschreibung der selbsthergestellten aufgeschliffenen capillaren Auslaufspitzen im Original. — [2]) Durch Vorversuch zu bestimmen. — [3]) Mittels Ostwald-Toluolregulators eingestellt, mit von 8 Löchern durchbohrtem Al-Blech bedeckt. — [4]) Ist der Inhalt blau oder fast farblos, so war nicht genug (1) vorhanden: Man kühlt auf 10–12° ab, setzt rasch (1) im Überschuß zu, schließt sofort und setzt das Röhrchen wieder ins Wasserbad.

wird der relative Fehler auf die Hälfte herabgesetzt. Von (4) werden 5 *ccm* genommen. Als Blindwert sind in diesem Fall 0,02 *mg* abzuziehen.

Mikrobestimmung des Äthylalkohols in Geweben und verschiedenen Körperflüssigkeiten siehe in dem Abschnitt „Nachweis und Bestimmung organischer Bestandteile bei Mensch und Tier".

M. Nicloux[1]) änderte auch seine alte Methode zur Bestimmung des Methylalkohols[2]) nach dem Muster seiner Mikro[3])- und Ultramikrobestimmung[4]) des Äthylalkohols ab. *Reagenzien*[5]*:* 1. $K_2Cr_2O_7$-*Lösungen:* A. 4,592 *g/l*; 2 A. 9,185 *g/l*; 5 A. 22,962 *g/l*. Auf diese Standards sind die Lösungen (2) und (3) eingestellt. 1 *ccm* A entspricht 0,5 *mg* CH_3OH. 2. *Mohrsches Salz:* Lösung von 18,363 *g/l*. Das zur Lösung verwendete destillierte Wasser ist mit 40 *ccm* Schwefelsäure von 66,6 Vol.-% angesäuert. 2 *ccm* reduzieren 1 *ccm* A. 3. Lösung von 1,480 *g* $KMnO_4/l$. Genau gegen (2) gestellt. *Stellung der Titerlösungen* wie bei der Alkoholbestimmung. 4. Schwefelsäure wie oben. *Ausführung:* Wie oben, mit folgenden Änderungen: 2 *ccm* Probelösung, die höchstens 2,5 *mg* CH_3OH enthalten. Das gut geschüttelte Rohr bleibt 1 Stde. im kochenden Wasserbad von 100°. Blindwert mit 2 *ccm* dest. Wasser, 2,5 *ccm* (4) und 0,2 *ccm* (1) A. Bereich 0,5—2,5 *mg* CH_3OH; rel. Fehler 1—2‰ für 2—2,5 *mg* CH_3OH, 2—5‰ für 1,5—2 *mg*, 0,5—1% für 0,5—1 *mg*. Kontrollversuche sind in der Originalarbeit mitgeteilt.

Die CH_3OH-Bestimmung in der Luft verläuft analog der Bestimmung des Äthylalkohols in der Luft[6]). Bei sehr geringem CH_3OH-Gehalt der Flüssigkeit in den Absorptionsapparaten benutzt man die Ultramikrobestimmung, genau nach Nicloux, Le Breton und Dontcheff (s. w. u.). *Reagenzien* (1), (2) wie bei der Mikrobestimmung. (3) ist 5mal verdünnt, enthält also nur 0,296 *g* $KMnO_4/l$. (4) ist 80%ig = = 1 Vol. Wasser, 4 Vol. Schwefelsäure. Röhrchen wie beschrieben. Man arbeitet mit 2,5 *ccm* alkoholischer Flüssigkeit, der man 0,5 *ccm* (1) A, 2,5 *ccm* (4) zusetzt und läßt 1 Stde. bei 100° im Wasserbad, wie bei der Mikrobestimmung. Über die Mikro- und Ultramikrobestimmung in Blut und Geweben wird in dem Abschnitt „Nachweis und Bestimmung organischer Bestandteile bei Mensch und Tier" berichtet.

Die stufenphotometrische Bestimmung kleiner Pyrrolmengen von F. Fromm[7]) beruht auf der Umsetzung der essigsauren Lösung des aus der alkalischen Probelösung ausgeätherten Pyrrols mit Isatin in Eisessig[8]) zu Pyrrolblau. Das Reaktionsgemisch ist 1,2 n an HCl. Bis 40 *mg* Pyrrol/*l* befolgt die Reaktion das Beersche Gesetz

[1]) Bull. de la soc. de chim. biol. **17**, 194 (1935). — [2]) M. Nicloux, Bull. soc. chim. de Paris [3] **17**, 839 (1897); vergl. diese Ztschrft. **43**, 521 (1904). — [3]) M. Nicloux, Bull. de la soc. de chim. biol. **13**, 857 (1931). — [4]) M. Nicloux, Mlle. E. Le Breton und Mme. A. Dontcheff, Bull. de la soc. de chim. biol. **16**, 1314 (1934) (s. w. u.). — [5]) Man kann auch die für Äthylalkohol benutzten Lösungen 1, 2, 3 verwenden und die erhaltenen Resultate mit 0,464 multiplizieren. (Ableitung im Original.) — [6]) M. Nicloux, Compt. rend. soc. de biologie **107**, 527 (1931); vergl. diese Ztschrft. **97**, 463 (1934). — [7]) Mikrochemie **17**, 141 (1935). — [8]) C. Liebermann und G. Häse, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **38**, 2847 (1905).

nach der Gleichung $c = 8{,}3\,\varepsilon$. ($c = mg/l$; ε = Extinktion). *Ausführung:* Die Lösung, die 0,1—90 *mg* Pyrrol enthalten kann, wird mit Natronlauge (1) deutlich alkalisch gemacht und 3mal mit je ¼ ihres Volumens an Äther (2) ausgeschüttelt. Die Auszüge werden in einem Tropftrichter gesammelt, der auf einem 1 *l*-Kjeldahlkolben befestigt ist. An den 5—10 *ccm* Eisessig[1]) enthaltenden Kolben schließt ein absteigender Kühler. Man läßt, unter Erwärmen des Kolbens auf einem Wasserbad von höchstens 50°, den Auszug zutropfen, bis der gesamte Äther abdestilliert ist. Die zurückbleibende Eisessiglösung wird mit Wasser in einen 100 *ccm*-Meßkolben gespült und zur Marke aufgefüllt. Davon versetzt man aliquote Teile b (3—8 *ccm*) möglichst bald mit je 2 *ccm* 6 n-Salzsäure (4), bringt mit Wasser auf 10 *ccm*, versetzt mit je 1 *ccm* einer Lösung von 0,05% Isatin in Eisessig (5), schüttelt um und erhitzt im siedenden Wasserbad. Nach 10 min werden die Proben in kaltem Wasser gekühlt und im Stufenphotometer (Filter 53) gegen eine Kompensationsflüssigkeit [8 *ccm* Wasser, 2 *ccm* (4), 1 *ccm* (5)] gemessen. m *mg* Pyrrol $= \dfrac{11 \times 8{,}3\,\varepsilon \times 100}{100\,\mathrm{b}} = \dfrac{9{,}13\,\varepsilon}{\mathrm{b}}$. Man findet 90—94% der Pyrrolmenge wieder.

Die bei biologischem Material oft trübe essigsaure Pyrrollösung wird vor der Farbreaktion über das $HgCl_2$-Doppelsalz gereinigt: Aliquote Teile t (z. B. 1 *ccm*) der essigsauren Lösung werden in einem Zentrifugenröhrchen mit je 2—5 *ccm* gesättigter Sublimatlösung (6) versetzt und nach ¼ Stde. zentrifugiert; die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen, der Niederschlag mit 3 *ccm* Alkohol (7) im Wasserbad erwärmt, wieder abgekühlt und zentrifugiert. Nach 1maliger Wiederholung löst man den Niederschlag, gegebenenfalls unter vorsichtigem Erwärmen im Wasserbad, in möglichst wenig 5%iger NaCN-Lösung (8). Je nach der Menge des Pyrrols wird die Lösung auf 10, 25 oder 100 *ccm* mit Wasser aufgefüllt und r *ccm* davon mit 2 *ccm* (4) und Wasser auf 10 *ccm* gebracht und mit 1 *ccm* (5) versetzt. Messung im Stufenphotometer wie oben. Wenn die Lösung in (8) auf z aufgefüllt wurde, ist die Menge m des ursprünglich vorhandenen Pyrrols $= \dfrac{11 \,.\, 8{,}3 \,.\, 100 \,.\, \mathrm{z} \,.\, \varepsilon}{1000 \,.\, \mathrm{r} \,.\, \mathrm{t}} = \dfrac{9{,}13 \,.\, \mathrm{z} \,.\, \varepsilon}{\mathrm{r} \,.\, \mathrm{t}}$. Die Fällung soll binnen weniger Stunden aufgearbeitet werden.

Pyrrolgehaltsbestimmung. a) Im Aufguß von 10 g geriebenem gerösteten Kaffee mit 100 *ccm* heißem Wasser: Man extrahiert und verfährt weiter wie oben. Die Reaktion wird in 8 *ccm* der essigsauren Endlösung ausgeführt. *b) Im Kaffeesatz*, der vom Aufguß von 50 *g* des Kaffees a abfiltriert wird: Aus dem Satz werden 3 Wasserdampfdestillate gewonnen: 500, 150 und 250 *ccm*. Verarbeitung wie oben, nur werden die essigsauren Endlösungen jeweils nur auf 50 *ccm* aufgefüllt: 8 *ccm* davon werden zur Reaktion verwendet. *c) Im Destillat von Gelatine:* 10 *g* lufttrockene, feingeschnittene Gelatine werden in einer Glasretorte mit senkrecht absteigendem Kühler erhitzt, bis nichts mehr übergeht. Das teerige Destillat

[1]) Victor Meyer, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **16**, 2974 (1883).

wird in einem mit dem Kühler fest verbundenen Saugkolben aufgefangen, an den eine mit 25 *ccm* Eisessig beschickte Waschflasche angeschlossen ist. Das Destillat wird aus Kühler und Saugkolben mit möglichst wenig HCl-haltigem Alkohol herausgelöst und nach Verdünnen mit viel Wasser 4mal mit je 100 *ccm* Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte werden wie oben unter „biologischem Material" verarbeitet: 1 *ccm* der essigsauren Flüssigkeit; 5 *ccm* (6); Auffüllen der Endlösung in (8) auf 100 *ccm*; Endreaktion mit 5 *ccm* davon.

Infolge der geringen Haltbarkeit von Pyrrollösungen sind die Bestimmungen möglichst am selben Tage vorzunehmen. Pyridin, Pyrrolin und Pyrrolidin stören unter den Versuchsbedingungen nicht.

Die Reaktion des Pyrrols mit Ehrlichs Aldehydreagens[1]) ist analytisch weniger brauchbar. P. Haas.

Die Bestimmung des Cholesterins, modifiziert nach der Methode von V. C. Myers und Emma L. Wardell[2]), beschreibt P. G. Schube[3]). Es wird nicht die Grünfärbung zum colorimetrischen Vergleich benutzt, die sich einige Minuten nach Zugabe der Schwefelsäure und des Essigsäureanhydrids zur Cholesterinlösung in Chloroform entwickelt, sondern die Gelbfärbung, in die das Grün nach einiger Zeit umschlägt. Zur Erzielung vergleichbarer Gelbfärbungen bleiben die Lösungen im Dunkeln 12—24 Stdn. bei 20° stehen. Die Ergebnisse sind besser als bei der Originalmethode. O. Frhr. v. Lupin.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

P. Haas.

Mikrochemische Nicotinbestimmung. R. Hofmann[4]) ersetzt sein colorimetrisches Verfahren[5]) zur Bestimmung kleinster Nicotinmengen durch ein nephelometrisches. *Trübungsreagens:* 1. Silicomolybdänsäure[5]). 2. a) Nicotinstammlösung: 0,03665%ige Lösung von Reinnicotin, 5%ig an HCl. (Gehalt gewichtsanalytisch in 100 *ccm* bestimmt). b) Daraus wird fallweise eine 0,0015%ige Lösung bereitet. *Ausführung:* Tabak wird im Dampfstrom destilliert[4]). Vom Destillat (100 *ccm*) werden 25 *ccm* abpipettiert und zur Gewichtsanalyse verwendet. *Vorprobe:* 5 Probiergläser werden mit je 5 *ccm* 0,5%iger Salzsäure beschickt. In Glas I pipettiert man 5 *ccm* Destillat, mischt durch 3maliges Aufziehen, bringt 5 *ccm* in Glas 2 usw. Man versetzt jedes Glas mit 1 *ccm* Reagens und

[1]) Hans Fischer und F. Meyer-Betz, Ztschrft. f. physiol. Chem. **75**, 232 (1911). E. Salkowski, Biochem. Ztschrft. **103**, 185 (1920). — [2]) Journ. of Biol. Chem. **36**, 147 (1918). — [3]) Journ. of laborat. a. clin. med. **18**, 306 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2861 (1935). — [4]) Mikrochemie **18**, 24 (1935). Siehe R. von Sengbusch, Der Züchter **3**, 32 (1931). — [5]) R. Hofmann (mit J. Vlădescu), Bul. Cultivărei Fermentărei Tutunului **21**, 357 (1932); vergl. diese Ztschrft. **101**, 451 (1935). R. Hofmann, Biochem. Ztschrft. **260**, 26 (1933).

vergleicht diese Trübung mit der von 5 *ccm* (2 b). *Hauptprobe:* Man bereitet 100 *ccm* einer Verdünnung, deren Trübung stärker ist als die von (2 b), wie folgt: Man mißt 25 *ccm* Destillat in ein Becherglas ab, setzt 1 Tropfen Methylrotlösung zu und neutralisiert genau mit 0,1 n-Salzsäure. Hierauf setzt man 10 *ccm* 5%iger Salzsäure zu und ergänzt mit Wasser auf 100 *ccm*. Dann werden in eine Anzahl trockener Probiergläser aus einer Bürette steigende Mengen der erwähnten verdünnten Probelösung eingefüllt, die man, ebenfalls aus einer Bürette, mit 0,5%iger Salzsäure auf 10 *ccm* ergänzt. Der Inhalt wird gemischt; nach Zusatz von je 2 *ccm* (1) wird nephelometriert. Es empfiehlt sich, möglichst frische Trübungen zu vergleichen, seit deren Bereitung nicht mehr als ½ Stunde verstrichen ist. (Einzelheiten über den Ablesungsvorgang im Original.) Der Ablesungsfaktor $= \frac{\text{Lichtöffnungshöhe der Vergleichstrübung}}{\text{Lichtöffnungshöhe der Probe}}$ soll zwischen 0,95 und 1,10 liegen. Der 1 am nächsten liegende Faktor wird zur Berechnung verwendet. Destilliert man 100 *ccm* und benutzt man als 1. Verdünnung 25 *ccm* Destillat auf 100 *ccm*, so ist der %-Gehalt an Nicotin $= \frac{400000 \cdot f \cdot F}{E \cdot v_2}$. (f = Ablesungsfaktor; F = Titer der Standardlösung in *g*: E = Einwage: v_2 = *ccm* des verdünnten Destillates aus der Bürette). *Erfassungsgrenze* 0,15 *mg* Nicotin (in Tabakdestillaten); *Grenzkonzentration* 1:100000. Fehler 10% gegenüber einer gravimetrischen Kontrolle. Er sinkt auf 2%, wenn die Standardlösung aus *Tabakdestillat* bereitet wird. Probevolumen: 3–5 *ccm* im Mikronephelometer. Vorteile gegenüber der colorimetrischen Methode: Bei demselben Fehler sind kleinere Mengen in ½ Stunde bestimmbar. Substanzverlust wird vermieden, was für *forensische Bestimmungen* besonders günstig ist. In diesem Fall stellt man den Trübungsgrad einer beliebigen Alkaloidlösung fest, läßt den Niederschlag absitzen und weist das Alkaloid nach. Aus dem nun bekannten Alkaloid bereitet man eine Lösung und stellt auf den im ersten Versuch festgestellten Trübungsgrad ein. Viele Alkaloide liefern mit Silicomolybdänsäure einen charakteristischen Niederschlag*). Ein uncharakteristisch krystallisierender Niederschlag wird mit Alkali zerlegt und mit einem Lösungsmittel aufgenommen. Der Abdunstrückstand wird für die mikrochemische Reaktion verwendet. P. Haas.

Gewerbehygienische Anwendung mikrochemischer Methoden. D. Brard[1]) hat 1. *die volumetrische Mikrobestimmung des 6-wertigen Chroms* durch Mohrsches Salz[2]) bearbeitet: Eine Lösung, die CrVI enthält, wird über ihre Entfärbung hinaus mit einer Lösung von Mohrschem Salz versetzt. Das unverbrauchte $Fe^{\cdot\cdot}$-Salz wird mit 0,005 n-$KMnO_4$-Lösung in schwefelsaurem Medium auf schwach Rosa titriert: N' *ccm*. Eine Vergleichstitration derselben ursprünglichen FeII-salz-Menge bei gleicher Verdünnung und Acidität erfordert N *ccm* 0,005 n-$KMnO_4$-Lösung.

mg Cr $= (N-N') \times 0{,}0865$: *mg* $K_2Cr_2O_7 = (N-N') \times 0{,}2435$.

*) Mikrophotogr. von Nicotin-silicomolybdat im Original. [1]) Ann. Chim. anal. appl. [3] **17**, 201 (1935). [2]) Schrifttum im Original.

Bei 0,3 *mg* Cr, selbst bei der höchstzulässigen Acidität von 25% H_2SO_4, ist der Fehler unter 1%. *Bestimmungsgrenze* 0,2 *mg* Cr.

2. *Für kleinere Cr-Mengen: Colorimetrische Mikrobestimmung von CrVI mit Diphenylcarbazid*[1]). *Reagens:* 0,2 *g* Diphenylcarbazid, in 100 *ccm* 95%igem Alkohol gelöst und in einer Tropfflasche aufbewahrt. Brard fand *α) beim Tüpfelversuch* eine Erfassungsgrenze von 0,005 *γ* CrVI in *schwefelsaurer Lösung*[2]) und suchte die Spezifität dieses Nachweises zu erhöhen: a) Bei Oxalsäurezusatz[2]) fand er 1 Teil Cr neben 6000—7000 Teilen Molybdän. b) In schwefelsaurem Milieu[3]) läßt sich 1 Teil Cr neben 10000 Teilen Cu, Ni, Co, Hg nachweisen. c) MnO_4' wird durch heiße Salzsäure zersetzt: *Grenzverhältnis* Cr:Mn = 1:700. d) Fe: Durch Zusatz überschüssiger Phosphor- und Schwefelsäure läßt sich 1 Teil Cr neben mehr als 3500 Teilen Fe nachweisen. *β) Colorimetrische Ausführung:* Die CrVI enthaltende Lösung wird mit einigen *ccm* Phosphorsäure (D 1,35) und Schwefelsäure*), dann mit 1 *ccm* Reagens (siehe oben) versetzt: Rosaviolettfärbung, die im Duboscq mit einem Standard verglichen wird. Mengen von 1—2 *γ* und darunter vergleicht man mit einer Probiergläschenreihe bei Draufsicht gegen weiße Unterlage. *Bestimmungsgrenze unter 1 γ. γ) Die spektrophotometrische Ausführung* bietet trotz großer Schnelligkeit keine Vorteile gegenüber *β*. Der Anwendung dieser Methoden geht eine Oxydation mit $HClO_4$, Persulfat, $AgNO_3$ in saurem Medium oder mit H_2O_2 in alkalischem Medium voraus.

Bei Anwendung von *Alkannin als Mikroreagens auf Öle* verhalten sich nach W. Glesin[4]) die trocknenden, halb- und nichttrocknenden Öle verschieden. Daher muß die alkoholische Alkannatinktur z. B. für Leinöl 3,5%ig, für Senföl 33%ig, für nichttrocknende Öle (Ricinusöl) 10%ig sein. P. Haas.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

K. Fresenius.

Paraffine. Äthylenglykolmonoacetat als geeignetes Lösungsmittel für die Trennung von Paraffinen von anderen Ölen wird von K. B. Edwards und R. Lacey[5]) besprochen. Äthylenglykolmonoacetat wird neuerdings als Lösungsmittel verwendet und ist im Handel zu haben; es ist eine farblose, geruchlose Flüssigkeit (D_{15} 1,109), dabei wasserlöslich und als Lösungsmittel reaktionslos. Man kann es durch einfaches Verdünnen mit Wasser wiedergewinnen. Sein Verhalten zu Ölen gestattet also ihre Trennung in lösliche und unlösliche Bestand-

[1]) Siehe P. Cazeneuve, Bull. soc. chim de France [3] **23**, 701 (1900); vergl. diese Ztschrft. **41**, 568 (1902). — [2]) F. Feigl und P. Krumholz, Mikrochemie, Pregl-Festschrift, S. 80 (1929); vergl. diese Ztschrft. **95**, 456 (1933). — [3]) N. Stover, Journ. Americ. Chem. Soc. **50**, 2363 (1928). — *) Bei Gegenwart von MnO_4' wird noch mit HCl erwärmt. — [4]) Öl- u. Fettindustrie (russ.) **10**, 64 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 777 (1935). — [5]) Journ. Soc. Chem. Ind. **54**, 253 T (1935).

teile. Alle bei hoher Temperatur gewonnenen Hochtemperaturverkohlungskreosote sind löslich, während Petroleum- und Paraffinprodukte nur wenig löslich sind, wobei die Löslichkeit mit steigendem Siedepunkt abnimmt. Die Löslichkeit von Brennpetroleum beträgt etwa 0,5—0,7%, diejenige von Spindelölen 0,25—0. Im allgemeinen kann die Löslichkeit höher siedender Petroleumsorten vernachlässigt werden. Beim Arbeiten mit schweren Teerölen und leichten Schmierölen ergab sich, daß die beste Konzentration 8 Raumteile Lösungsmittel auf 1 Raumteil Öl ist. Man gab in eine Flasche, deren Bauch 80 *ccm* und deren graduierter Hals 10 *ccm* faßte, 10 *ccm* Öl, füllte das Lösungsmittel bis zur Marke auf und las nach dem Umschütteln nach 12 Stdn. ab. Die Petroleumöle des Handels enthalten meistens größere oder geringere Mengen aromatischer oder ungesättigter, im Lösungsmittel unter diesen Bedingungen löslicher Produkte. Versuche mit Spindelölen verschiedener Herkunft gaben folgende Gehalte an unlöslichen Bestandteilen: Rumänisches 87%, Persisches 91,5%, Pennsylvanisches 96%, Medizinalparaffin 100%. Bisher gibt es aber noch kein Mittel zur Feststellung von Unterschieden zwischen den löslichen Bestandteilen eines Petroleumöls und denen eines anderen, etwa eines Steinkohlenteerprodukts. Versuche mit künstlichen Mischungen von Anthracenöl und einem bekannten Spindelöl gaben sehr genaue Resultate, wie folgende Daten von persischem Öl zeigen:

Anthracenöl *ccm*	Spindelöl a *ccm*	Wiedergefunden *ccm*	Theorie a × 0,915
1	+ 9	8,20	8,235
5	+ 5	4,60	4,575
7,5	+ 2,5	2,25	2,28

Sind die Herkunft des Öles und sein Löslichkeitsfaktor bekannt, so darf man sehr genaue Resultate aus Mischungen dieser Art erwarten. Anderenfalls muß man sich auf Grund der Untersuchung der physikalischen Eigenschaften des abgeschiedenen Öls ein Urteil über die Herkunft bilden. Mittels der angegebenen Methode kann man 2,5% Petroleum in Anthracenöl genauer als nach irgend einer anderen Methode nachweisen. Die Dichte des durch das Lösungsmittel wieder erhaltenen Anthracenöls war nur wenig niedriger als die des ursprünglichen (1,084 statt 1,089). Vor der Versuchsanstellung müssen alle Phenole und Säuren entfernt werden, da sie das Resultat unbrauchbar machen. Die Verfasser teilen noch die Ergebnisse der Untersuchung von Gemischen von Koksofenkreosotneutralölen mit Handelsbrennpetroleum von ähnlichem Siedepunkt mit, welche für rumänische Ware gehalten wurden. Es ergab sich, daß die Trennung von niedrig siedenden Petroleumprodukten, wie von Benzin, Toluol und Naphtha nicht so befriedigend ausfällt, da sich aromatische Kohlenwasserstoffe zu trennen scheinen. Da niedrig siedende Verkohlungsteeröle Paraffin enthalten, ist der Nachweis dieser Öle bei Zumischung von

Hochtemperaturverkohlungsprodukten mit diesem Verfahren sehr einfach, und die Abtrennung der Paraffinbestandteile dieser Öle kann die Prüfung sehr fördern. Der Gehalt an unlöslichen Ölen ist verschieden je nach der Art der Verkohlung und des Ausgangsmaterials, der Kohle. Die Unterscheidung der Paraffine von Tieftemperaturteerölen von ähnlichen Paraffinen des Petroleums läßt sich noch nicht mit völliger Sicherheit durchführen. Edwards und Lacey gehen noch genauer auf die Zusammenhänge der Verkohlungstemperaturen mit den dabei auftretenden Destillationsprodukten und die Kontrolle dieser Betriebe mittels der vorgeschlagenen Methode ein. Zum Schluß wird die Möglichkeit der Anwendung des Verfahrens zur Untersuchung ätherischer Öle erwähnt.

Versuche über die Anwendung der „Methode der fraktionierten Diffusion" bei der direkten Analyse von Paraffinöl haben E. André und A. Bloch[1]) beschrieben.

In Fortsetzung ihrer Arbeit[2]) haben sie in einem besonders konstruierten Extraktionsapparat (Abbildung im Original) Vaselinöl mit Hilfe von reinem Aceton einer selektiven Zerlegung unterworfen. Die herausgelösten Kohlenwasserstoffe werden geteilt. a) Wenig kondensierte, in Aceton leicht lösliche, anscheinend cyclische Kohlenwasserstoffe. b) Schwerer lösliche Kohlenwasserstoffe von relativ hohem spezifischen Gewicht. Anscheinend handelt es sich um polycyclische Verbindungen, deren Konstitution aufzuklären bisher nicht gelungen ist; doch wurde gefunden, daß diese Kohlenwasserstoffe die Träger der optischen Aktivität der untersuchten Vaselinöle sind. c) Stark kondensierte Kohlenwasserstoffe, die in Aceton wenig löslich sind und eine Mischung von cyclischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen zu sein scheinen.

Die Bestimmung der Farbe und der Lichtfestigkeit von Paraffinen beschreiben A. M. Rawikowitsch und E. S. Awakowa[3]). Die geschmolzene Paraffinprobe wird in einer Schicht von 1,5—2 *cm* Dicke auf ein auf 60—70° erhitztes Sandbad in einen Exsiccator gebracht; dieser wird evakuiert. Nach dem Erstarren und Erkalten wird eine 1 *cm* dicke Scheibe abgeschnitten und deren Farbe im Stammercolorimeter bestimmt. Vergleichsfarbe eine Lösung von 0,006 *g* Kaliumdichromat und 0,0005 *g* Kongorot in 1 *l*. Zur Bestimmung der Lichtechtheit wird das feste Paraffin mit der Quecksilberdampf-Quarzglaslampe bestrahlt.

Die Bestimmung des Paraffingehaltes in Handelsparaffinen, Paraffinölgemischen und Halbfabrikaten der Paraffinindustrie erörtern A. M. Rawikowitsch und W. N. Schile[4]). Sie kritisieren zunächst die bisher benutzte Methode von D. Holde[5]), die auf der Behandlung der Paraffingemische mit Äthyläther und absolutem Alkohol bei —20° C beruht, und berichten dann über Versuche mit anderen

[1]) Ann. Office nat. Combustibles liquides **9**, 489 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 2635 (1934). [2]) Ann. Office nat. Combustibles liquides **8**, 111 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 2475 (1933). — [3]) Petrol. Ind. (russ.) **25**, Nr. 10, 36 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 693 (1934). — [4]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **8**, 172 (1935). — [5]) Kohlenwasserstofföle und Fette, 7. Aufl. (1933).

Lösungsmitteln (Aceton, Butanon, Butanol und Isopropylalkohol, Essigsäurebutylester und Essigsäureäthylester und Mischungen dieser Lösungsmittel). Als bestes und am leichtesten zugängliches selektives Lösungsmittel wurde ein Gemisch von 3 Vol. Essigsäureäthylester mit 1 Vol. Alkohol gefunden. Man arbeitet wie bei der Holde-Methode bei —20° C, fällt bei Produkten mit weniger als 5% Ölgehalt dreimal und erhält ein viel reineres Paraffin als nach der Holde-Methode. Die Arbeit bringt in einer Reihe von Zahlentafeln und Schaubildern eingehende Studien über die Lösungsverhältnisse der Paraffinölgemische in den verschiedenen Lösungsmittelgemischen und den Temperaturen während der Lösungsversuche.
K. Fresenius.

Lösungsmittel. Zur Bestimmung von Mercaptanen in Kohlenwasserstofflösungsmitteln bringen W. M. Malisoff und C. E. Anding[1]) eine Verbesserung der Silbernitrat-Methode. Das Verfahren zur Mercaptanbestimmung von P. Borgstrom und E. Reid[2]) gründet sich auf die Bildung von Silbermercaptid durch Zusatz von Silbernitratlösung und Titration des überschüssigen Silbers mit Rhodanammonium unter Verwendung von Ferrialaun als Indikator. Dieses der Chloridbestimmung entsprechende Verfahren hat einige Schwierigkeiten, wie W. M. Malisoff und E. Marks[3]) und Buffy (Privatmitteilung) nachgewiesen haben. Malisoff und Anding zeigen an einer Reihe von Beispielen die nicht unbeträchtlichen Abweichungen; bei höheren Mercaptangehalten scheinen die Mittelwerte besser zu stimmen, aber man sollte mehr als zwei Analysen je Muster ausführen und selbst dann kann man noch zweifelhaft sein. Die Verfasser schlagen daher folgendes abgeänderte Verfahren vor: Die Bestimmungen führt man in Erlenmeyerkolben mit Glasstöpseln aus. Zu bekannten Mengen von Mercaptanlösungen, die so kurz wie möglich im Dunkeln aufbewahrt werden, gibt man 5—10 *ccm* Methanol und einen Überschuß von 0,005 n-Silbernitratlösung; sodann schüttelt man gut, setzt 2 *ccm* n-Ferrialaunlösung als Indikator zu und titriert mit 0,005 n-Rhodanammoniumlösung bis zu schwacher Rosafärbung. Dann wird ein schwacher Überschuß von Silbernitratlösung hinzugegeben und abermals mit Rhodanlösung zurücktitriert, bis die blaßrosa Farbe wieder erscheint. Dieser Endpunkt wird angenommen. Beständiges Schütteln ist unbedingt nötig, ferner darf die schwache Endfärbung nicht mit der leichten Färbung des vorhandenen Ferrialauns verwechselt werden. In Zweifelsfällen wiederholt man das Behandeln mit Silbernitrat und Zurücktitrieren mit Rhodanlösung. Einen Vorrat von Ferrialaunlösung stellt man her, indem man 40 *g* Ferrialaun und 20 *ccm* 6 n-Salpetersäure zu 100 *ccm* auffüllt, auskocht, um freie Stickoxyde zu entfernen, und dann 1 Teil der Lösung mit 3 Teilen Wasser verdünnt. Arbeitet man in der angegebenen Weise, so erhält man Resultate, die Abweichungen von ± 0,2 bis ± 2,4% bei Mercaptanen der Fettreihe, ± 0,1 bis ± 5,3% bei aromatischen Mercaptanen ergeben. Man bestimmt die Reinheit und Haltbarkeit der Mercap-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 86 (1935). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **1**, 186 (1929); vergl. diese Ztschrft. **102**, 218 (1935). — [3]) Ind. Eng. Chem. **23**, 1114 (1931).

tane in Lösungen mit Kohlenwasserstoffen unter verschiedenen Bedingungen. Amylmercaptan erwies sich als am reinsten und haltbarsten. Die Hauptverunreinigungen sind die Disulfide, die aber die Analysenmethode nicht beeinflussen. Die Mercaptane, besonders die aromatischen, gehen durch Oxydation leicht in Disulfide über. Die Einwirkung des Sonnenlichtes ist auffallend; sie genügt, um Analysendifferenzen zu erklären, wenn Bestimmungen vor und nach der Einwirkung von gewöhnlichem Tageslicht ausgeführt werden. Die Einwirkung erscheint in Naphthalösungen größer zu sein als in Benzin. Die Verfasser bringen Tabellen über solche Beobachtungen, in denen die Möglichkeit aufgezeigt wird, daß von gewissen Mercaptanen innerhalb eines Monats aus einer Kohlenwasserstofflösung aller ursprünglich vorhandene Schwefel (0,3%) verschwunden ist. Weitere Zahlentafeln zeigen die Veränderungen, die bei längerem Lagern der Lösungen in einem Laboratoriumsschrank mit Glastüren ohne Zutritt von direktem Sonnenlicht auftreten. Diese Beobachtungen erklären die Vorsorge, daß man die Proben nur möglichst kurze Zeit im Dunkeln aufbewahren soll. — *Die Mercaptankonzentration* soll unter 0,150% Mercaptanschwefel bleiben; bei höherer Konzentration verdünnt man. Am zweckmäßigsten verwendet man 5—10 *ccm* einer Lösung von 0,075% Mercaptanschwefel, da bei diesem Quantum die Menge des Silbermercaptid-Niederschlags mäßig und das Volumen der Lösung im Erlenmeyerkolben auch ein angemessenes ist. — Als *Verdünnungsmittel* wird Methanol vorgezogen, da es sowohl in Wasser als in Öl löslich ist und deshalb die wechselseitige Durchdringung vervollständigt. Außerdem ist es leicht in reinem Zustand erhältlich. — *Beseitigung der Emulsion:* Die Fällung des Silbermercaptides begünstigt eine Emulsionsbildung, der aber die angegebene größere Verdünnung und der vorherige Methanolzusatz entgegenwirken; zuweilen wird man den Methanolzusatz vergrößern müssen. — *Verdeckung des Endpunktes* bewirken oft gefärbte Mercaptide oder das Öl selbst. In diesem Fall hat man das Öl (etwa durch Zentrifugieren) abzutrennen, den Mercaptidniederschlag abzufiltrieren und auszuwaschen, um dann die Lösung und das Waschwasser zu titrieren. *Beleuchtung bei der Titration:* Am genauesten arbeitet man bei hellem Tageslicht, an trüben grauen Tagen kann man sich mit einer Tageslichtlampe behelfen. Malisoff und Anding haben schließlich, um die nicht unbeträchtlichen Abweichungen bei Bestimmungen aromatischer Mercaptane zu verringern, eine Reduktion mit Zink und Essigsäure vorgenommen und erst dann titriert. Damit wurde eine zufriedenstellende Ermittlung des Gesamtschwefels erreicht. Die etwas hohen Resultate sind dem Disulfidschwefel zuzuschreiben, was erwiesen wurde, indem man die Mercaptane mit methylalkoholischer Kalilauge extrahierte und sie im Extrakt wieder bestimmte.

Zur Erkennung gewisser Lösungsmittel durch die Xanthogenatreaktion liefern W. F. Whitmore und E. Lieber[1]) einen Beitrag, indem sie die Anwendung auf Alkohole beschreiben. Die Arbeit ist eine Notwendigkeit geworden, da die Mannigfaltigkeit der in der Industrie

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 127 (1935).

benutzten Lösungsmittel immer größer wird. Von allen Methoden zur Bestimmung des Xanthogenats ist nach Ansicht der Verfasser die direkte Titration mit Jod die einfachste, rascheste und genaueste Methode. *Materialien und Reagenzien:* Die verwendeten Alkohole und Ester wurden sorgfältigst gereinigt und fraktioniert, wobei nur die reinsten Anteile genommen und deren physikalische Konstanten festgestellt wurden. Ebenso wurden die Reagenzien sorgfältig gereinigt. — *Herstellung und Reinigung von Alkalixanthogenaten:* Zu 1,2 Mol. des gereinigten Alkohols fügt man 1,0 Mol. gepulvertes Kaliumhydroxyd, erhitzt die Mischung bis zur Lösung des Alkalis unter Umrühren und gibt nach dem Abkühlen ein gleiches Volumen trockenen Äther zu und darauf allmählich in kleinen Anteilen unter heftigem Umrühren 1,5 Mol. Schwefelkohlenstoff. Es bildet sich sofort der gelbe Xanthogenatniederschlag. Man gibt nun weitere 2 Volumina Äther hinzu, filtriert auf einem Büchnertrichter ab, preßt und wäscht mit trockenem Äther nach, nimmt das Produkt aus dem Trichter, wäscht wieder unter Umrühren mit trockenem Äther und filtriert ab. Um das Produkt weiter zu reinigen, löst man es in einer möglichst geringen Menge heißem Äthylalkohol oder Aceton auf, filtriert, kühlt in einem Eisbad ab und setzt trocknen Äther hinzu, um die Fällung zu vervollständigen. Das umkrystallisierte Produkt wird auf einem Büchnertrichter abfiltriert, gepreßt und mit trocknem Äther gewaschen. In allen Fällen wird das obige Verfahren wiederholt. Man trocknet das so vorbereitete Produkt im Vakuumexsiccator einige Stunden lang oder bequemer über Nacht. — *Jodometrische Bestimmung des Alkalixanthogenats:* 0,15—0,25 *g* gereinigtes Xanthogenat werden in 200 *ccm* destilliertem Wasser gelöst. Nach Zugabe von 4 *ccm* frisch bereiteter Stärkelösung wird die Lösung direkt mit n-Jodlösung bis zum deutlich blauen Endpunkt titriert, die Färbung soll 5—10 min bestehen bleiben. Die Jodzugabe erfolgt unter heftigem Schütteln. Dabei tritt eine weißliche Emulsion auf, die aus dem gebildeten „Dixanthogenat" besteht. Das Jodäquivalent des Xanthogenats wird aus den Versuchszahlen wie folgt errechnet: $J_x = \frac{C \times J}{G}$, wobei J_x das Jodäquivalent des Xanthogenats, ausgedrückt in *mg* Jod je *g* Xanthogenat, C die *ccm* verbrauchter Jodlösung, J den Gehalt der Jodlösung, ausgedrückt in *mg* Jod je *ccm*, G das Gewicht des angewendeten Alkalixanthogenats in *g* bedeutet. Die Berechnung der theoretischen Jodäquivalentwerte beruht auf der Reaktionsgleichung: $2\,KX + J_2 = 2\,KJ + X_2$, wobei X = (R.OCSS-), d. h. 2 Mole Xanthogenat sind 1 Mol. Jod äquivalent.

Die Verfasser geben eine Zahlentafel über die Erkennung der Alkohole als Xanthogenate mit Hilfe der gefundenen und theoretischen Jodäquivalente vieler primärer und sekundärer Alkohole der Cellosolven (Äthylenglykol-monoalkyläther), Carbitole (Dimethylenglykol-monoalkyläther) und einiger ungesättigter Alkohole in *mg* Jod je 1 *g* Xanthogenat. Ferner geben sie deren Schmelzpunkte an, die nach S. P. Mulliken[1])

[1]) A Method for the Identification of Pure Organic Compounds I, S. 218 (1904).

bestimmt worden sind. Die letzteren liegen meist über 200° C und für viele Alkohole sehr nahe beisammen. Es wird auf die charakteristischen Schmelzpunkte der Cellosolven besonders aufmerksam gemacht. Allylkaliumxanthogenat verhielt sich normal und gab gute Übereinstimmung mit der Theorie. Furfurylkaliumxanthogenat dagegen gab hohe Werte infolge der Jodaddition an die Doppelbindung. Bei tertiären Alkoholen wurde wegen ihrer Unstabilität keine bleibende Färbung als Endpunkt der Titration erhalten. Die wäßrigen Lösungen ihrer Xanthogenate entwickelten rasch Geruch nach Schwefelwasserstoff. Die von primären und sekundären Alkoholen abgeleiteten Xanthogenate sind in wäßriger Lösung haltbar, zersetzen sich aber bei längerem Kochen auch unter Schwefelwasserstoffentwicklung. Die tertiären Xanthogenate zersetzen sich rasch beim Kochen in wäßriger Lösung. Die Cellosolven liefern leicht krystalline Kaliumxanthogenate mit deutlichen Schmelzpunkten und geben genaue, den Berechnungen entsprechende Jodwerte. Die Carbitole unterscheiden sich scharf von den Cellosolven. Bei der Kaliumxanthogenatherstellung lieferten sie schwere rote Öle an Stelle der üblichen großen, gelben Niederschläge; diese rötlichen Öle waren ätherunlöslich, aber wasserlöslich. Beim Auflösen in Aceton und Benzin, Wiederausfällen mit Äther, Auswaschen und folgendem Aufstellen in flachen Krystallisierschalen und anschließendem Trocknen im Vakuumexsiccator lieferte Carbitol einen organgegelben festen Teig, während Butylcarbitol eine dicke rötliche gallertartige feste Masse ergab. Carbitol gab einen gut stimmenden Jodwert, während Butylcarbitol einen niedrigen, 7,6% vom theoretischen Wert abweichenden Jodwert zeigte. — Die Verfasser geben ein Schaubild, aus dem man von dem Xanthogenatjodäquivalent auf das Molekulargewicht des zu suchenden Alkohols schließen kann. Die üblichen Charakterisierungsderivate für diese Gruppe, die 3, 5-Dinitro-benzoate und die Phenylurethane geben auch keine weitere Aufklärung als der selbst für geringe Verunreinigungen empfindliche Schmelzpunkt.

Präzisionsmethoden zur Prüfung von Lösungsmitteln und Celluloselacken bespricht H. W. Haines[1]). Zur Bestimmung der Verdunstungsgeschwindigkeit dient ein Glascylinder (90 *cm* Höhe, 15 *cm* ∅), in dem sich eine empfindliche Federwaage mit kleinem Uhrglas, ferner ein Thermometer nebst Spiegelskala befindet. Am Fuß des Cylinders befindet sich eine 100 Watt-Lampe, deren aufsteigende Wärme die Verdunstung fördert. Sobald die Prüftemperatur von 35° C erreicht ist, wird durch eine seitliche Öffnung am Cylinder das zu untersuchende Lösungsmittel mit einer Pipette auf das Uhrglas gebracht und die Bewegung der Waage mit der Stoppuhr verfolgt. — Die Widerstandsfähigkeit der Celluloselacke gegen Weißanlaufen wird in einer Kammer mit konstanter Temperatur und gleichbleibender Feuchtigkeit geprüft, indem der Lack auf eine geneigte Glasplatte aufgegossen wird, die ihrerseits auf einem Drehtisch angebracht ist. — Weitere Methoden beziehen sich auf die Bestimmung der Flüchtigkeit und der Lösefähigkeit von Weichmachungsmitteln, sowie

[1]) Paint, Oil chem. Rev. **96**, Nr. 10, 12 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 672 (1934).

der Wetterfestigkeit, Härte, Lichtbeständigkeit, Abreibbarkeit, Reißfestigkeit und Dehnbarkeit der Celluloselacke. K. Fresenius.

Die technische Prüfung von Pelzen in bezug auf Farbstoffe behandelt H. E. Cox[1]) in Fortsetzung früherer Arbeiten[2]) über die Erkennung pflanzlicher und anderer Farben. Einleitend wird erwähnt, daß man durch geschickte Anwendung von Beizen die verhältnismäßig geringe Anzahl gebräuchlicher Pflanzenfarbstoffe zu einer weiten Farbenskala auszunutzen gelernt hat. Eine Übersicht der Reaktionen dieser Hauptpflanzenstoffe hat der Verfasser in einer früheren Arbeit[3]) gebracht; hier sollen zunächst einige Eigenschaften von ungefärbtem Pelz beschrieben werden. Die Handelsware ist recht widerstandsfähig gegen chemische Agenzien, sowohl durch den hohen Widerstand der Keratinfaser, in welche der Farbstoff eingelagert ist, die Art des Pigments selbst, dessen Zusammensetzung noch unbekannt ist, und durch die Behandlungsprozesse des Kürschners. Tierisches Haar ist meist gröber und widerstandsfähiger gegen Bleichmittel als Menschenhaar. In gefärbten Pelzen befindet sich der Farbstoff zum größten Teil auf oder nahe der Oberfläche der Faser, so daß er schneller gebleicht wird als der tiefer liegende natürliche Farbstoff. Letzterer ist im allgemeinen fettlöslich, man hält ihn für ein Oxydationsprodukt von Aminoverbindungen, wie Tyrosin, die durch Tyrosinase oder andere natürliche Enzyme gebildet werden. Mikroskopisch sieht man, daß das Pigment in Körnern im Mark verteilt ist; Größe und Häufigkeit hängen von Klima, Jahreszeit, Nahrung und Tierart ab; Tiere in nassen Gegenden haben mehr Pigment, als die gleiche Art an trockenen Plätzen. Die Lipoidnatur des Pigments scheint in Beziehung zu den dem Wasser Widerstand leistenden Eigenschaften der Pelze zu stehen. Walzen und Pressen, wie es behufs Glanzgebung geübt wird, machen den Pelz widerstandsfähiger. Das Färben durch Eintauchen in eine Farblösung macht meist den Pelz fleckig, was leicht festzustellen ist, weshalb meist die Technik des Aufbürstens angewendet wird. Wasserstoffsuperoxyd läßt sich nicht als Reagens auf Pelzfarbstoffe verwenden, da es sowohl natürliche als künstliche Farbstoffe bleicht. Natrium-Formaldehydsulfoxylat ($NaHSO_3 . HCHO . 2\ H_2O$) dagegen reduziert rasch alle künstlichen Farbstoffe, bleicht aber einen ungefärbten Pelz in kurzer Zeit nicht merklich. Heiße verdünnte Salzsäure wirkt wenig auf die natürliche Farbe ein, erweicht natürlich die Faser und extrahiert verschiedene stickstoffhaltige Substanzen und auch etwas vegetabilen Farbstoffs, aber alle künstlichen Farbstoffe werden entweder extrahiert oder zersetzt. Die Bestimmung der Zusammensetzung der so erhaltenen Farbstofflösung macht bei Gegenwart der genannten Extraktivstoffe Schwierigkeiten

Pflanzenfarbstoffe, wie sie gewöhnlich für Pelzfärbung Verwendung finden, sollen hier nur erwähnt werden, soweit sie oder ihre Zwischenprodukte reizend auf die menschliche Haut einwirken

[1]) Analyst **60**, 793 (1935). — [2]) Analyst **58**, 738 (1933); vergl. diese Ztschrft. **100**, 316 (1935). — [3]) Analyst **60**, 350 (1935); vergl. diese Ztschrft. **105**, 76 (1936).

können. Es handelt sich um: Campecheholz (einschließlich Brasilienholz), Quercitrin (black oak), Flavin, Fustic, Catechu und ähnliche Gerbsäuren, Galläpfel, gelegentlich Turmenic und für Haar Henna. Jeder dieser Farbstoffe kann mit Eisen, Kupfer, Chrom, Aluminium oder anderen Metallen als Beize zusammengebracht werden, und die Nüancierung des gefärbten Pelzes ist sowohl von der Beize als auch von dem Farbstoff abhängig; eine Aschenanalyse ist mithin notwendig, wobei nur zu berücksichtigen ist, daß man Eisen überall findet und ebenso Spuren anderer Metalle, ebenfalls aus natürlichen Ursachen. Der Verfasser geht nun ausführlich auf die historische, botanische, chemische und farbtechnische Beschreibung der genannten Farbstoffe ein, worüber die Originalarbeit einzusehen ist. Hier sollen nur die vom Verfasser mitgeteilten Übersichtstafeln zur Ermittlung der Art eines Pelzfarbstoffs wiedergegeben werden:

Die Haarabschnitte werden im Reagiercylinder gekocht: **A** mit verdünnter Salzsäure (1:10).

1	2	3	4	5	6
Der Pelz bleibt unangegriffen. Flüssigkeit nicht gefärbt. Ungefärbter Pelz.	Pelz gerötet, Flüssigkeit hellrot. Campecheholz. Brasilienholz und einige Oxydationsfarben.	Pelz teilweise gebleicht. Flüssigkeit ungefärbt. Metallfarben: Blei. Silber, Wismut.	Flüssigkeit nicht viel verändert. Flüssigkeit dunkelbraun. Oxydationsfarben: Anilinschwarz. auch Catechu mit Kupfer oder Chrom.	Flüssigkeit gelb. Turmenic, Henna, Fustic, Quercitrin.	Flüssigkeit grünlich. Tannine, Eichenrinde, Galläpfel. Flüssigkeit beinahe farblos. Pyrogallol.

Man soll die Muster nicht von verschieden gefärbten Stellen des Pelzes nehmen, auch nicht Teile vom Leder, weil letzteres Extraktivstoffe abgeben kann, die mißleitende Resultate geben. Die Methode folgt einem Plan von A. G. Green in seinem Buch über Analyse von Farbstoffen, das hier sehr wohl brauchbar ist.

B. ½ min Kochen mit Natriumformaldehyd-sulfoxylatlösung: herzustellen nach A. G. Green: Man löst 50 *g* Natriumformaldehyd-sulfoxylat in 150 *ccm* heißem Wasser, reibt 0,25 *g* gefälltes Anthrachinon mit dieser Lösung zu einem Teig an, verdünnt dann das Ganze auf 500 *ccm* und erhält so eine praktisch neutrale, nicht saure Lösung:

1	2	3	4	5	6
Die Faser bleibt unangegriffen. Ungefärter Pelz. Anilinschwarz. Catechu meist unangegriffen.	Faser leicht gebleicht. Fustic, Quercitrin, Flavin, Tannine.*	Faser stark gebleicht. Oxydationsfarben von Aminen usw. Turmenic, Henna, viele Textilfarbstoffe.	Azine; die Farbe kehrt beim Aussetzen an die Luft wieder.	Triphenylmethanfarben kehren wieder durch Behandlung mit Persulfat.	Nitro- und Azofarben werden nicht durch Persulfat wieder hervorgerufen.

Bemerkungen.

A 1. Man beachte, ob der Pelz unbefleckt ist.

A 2. Der saure Extrakt von Campeche und den anderen Rothölzern gibt charakteristische Blaufärbungen oder färbt violett mit Alaun und

Ammoniak, während Oxydationsfarben nur braun oder schwarz färben. Man macht den sauren Auszug mit Kalk nahezu neutral, gibt etwas Zinkstaub hinzu, filtriert und wendet die Indaminreaktion an; die resultierenden Farben schwanken etwas mit der Konzentration.

Blaugrün:	Braunrosa:	
p-Phenylendiamin	m-Diamine	p-Aminophenol
p-Polylendiamin	o-Aminophenol	2:4:Diaminophenol
p-p′-Diamino-Diphenylamin	m-Aminophenol u. a.	Dimethyl p-Phenylendiamin
		p-Aminodiphenylamin u. a.

A 3. Bleisulfid, Quecksilbersulfid, Silber- oder Wismutverbindungen können hier festgestellt und in üblicher Weise bestimmt werden.

A 4. Prüfung auf Oxydationsfarben wie in A 2. Catechu gibt ein schmutziges Grün mit Eisenchlorid und liefert die Diazoreaktion; kann durch die folgenden Reaktionen bestätigt werden: mit Eisen gebeizt, wird der Pelz braunoliv gefärbt, die Lösung gibt eine tiefgrüne Färbung mit Eisenchlorid, weißen Niederschlag mit Bleiacetat und nach Oxydation mit verdünnter Ferricyanidlösung in Gegenwart von Kaliumacetat einen orangegelben Niederschlag. Auf Zusatz von konz. Schwefelsäure zu einer heißen essigsauren Catechulösung fällt ein orangerotes Pulver — das charakteristische Phlobaphen — aus. Mitchells Ferrotartratreagens gibt keine charakteristische Färbung; mit Salzsäure und Natriumnitrit erhält man eine dunkelbraune Färbung; das Produkt gibt gleich dem anderer Tannine, mit alkalischem β-Naphthol gekuppelt, eine tiefrote Färbung. Es liefert keine Indaminreaktion. Ein Streichholz mit Salzsäure gibt die Phloroglucinolfärbung.

A 5. Bei Zugabe von Ammoniak wird die Farbe dunkler; der Farbstoff kann durch die Borsäurereaktion erkannt werden; Henna wird durch die Rotfärbung in alkoholischer Lösung mit Nickelacetat erkannt, Fustic durch die Bildung eines gelben Farbstoffes mit Diazobenzol und eines orangefarbenen Niederschlags mit Bleiacetat in neutraler Lösung. Quercitrin gibt eine negative Diazoreaktion, färbt Pelz braun mit Chrom, orange mit Aluminium, gelb mit Zinn, olive mit Eisen als Beize, gibt mit Bleiacetat einen gelben Niederschlag.

A 6. Man neutralisiert die Lösung annähernd und setzt zu: a) 1%ige Eisenalaunlösung: Purpur- oder Schwarzfärbung zeigt Catecholtannin an. b) Mitchells Ferrotartratlösung: Mit Gallotannin (und etwas Anthocyanin) erhält man eine blauschwarze Färbung, mit Ellagitannin ein schmutziges Grün. c) Ferrichloridzusatz und Eingießen in überschüssiges sehr verdünntes Ammoniak: Pyrogallol liefert Schwarzfärbung. Wenn genügend Material vorhanden ist, so wendet man die Goldschlägerhautprüfung an; sie ist spezifisch für Tannin.

B. Die Wirkung des Kochens mit einer reduzierenden Lösung ist eine gradweise. Fast alle Pelze werden teilweise gebleicht bei längerem Kochen, und es ist wichtig, dies nicht zu lange fortzusetzen;

gröbere Haarsorten sind widerstandsfähiger als die feinen, zarten Abarten. **B** 1. Einige Mineralfarben, wie Bleisulfid, bleiben noch unverändert. Ihren Nachweis oder den von Anilinschwarz erhält man durch Kochen mit Säure. **B** 2. Die Widerstandsfähigkeit wechselt entsprechend der Beize; Säurebehandlung löst diese rasch ab. **B** 3. Bei den Oxydationsfarben ist häufig eine Beize vorhanden; der Reduktionsprozeß bewirkt ein Ansteigen zu einem Amin in den meisten Fällen, aber nicht immer zu dem Original-Amin. **B** 4, 5 und 6 sind selten im Gebrauch, da sie nur bei höherer Temperatur und an vorher chromgegerbten Pelzen, wie Seehundsfellen, Verwendung finden können. Sollten solche Textilfarbstoffe vorhanden sein, so werden sie nach den von Green beschriebenen Methoden bestimmt. K. Fresenius.

Einen Beitrag zur Untersuchung von Bleicherden unter Rücksichtnahme auf ihre Eignung zur Aktivierung liefern M. Krajčinović und E. Cerkovnikov[1]). Um Tone durch Aktivieren zur Raffination vegetabilischer und Mineralöle geeignet zu machen, genügt bloßes Trocknen, Mahlen und Sieben nicht. Zur Bestimmung der Brauchbarkeit wurde die Messung des thermischen Effektes benutzt, der bei Vermischung von pulverisiertem Ton mit einer ungesättigte Verbindungen enthaltenden Flüssigkeit entsteht. Die Verfasser verwendeten auf 1 *g* des bei 135° C getrockneten Tones 5 *g* Terpentinöl, welche Mischung sie in einem gegen Wärmeverluste gut geschützten Reagensglas innig und so energisch verrührten, daß sich kein Pulver auf dem Boden absetzen konnte. Geringe Mengen von Feuchtigkeit vermindern den thermischen Effekt, ohne deshalb das Absorptionsvermögen in gleichem Maße herabzusetzen. Bei hochgradigen Bleicherden ist es zweckmäßig, nur 0,5 *g* Ton auf 5 *g* Terpentinöl zu nehmen, da sonst zu bedeutende, fast den Siedepunkt des Terpentinöls erreichende Erhitzung eintritt. Die Verfasser erreichten relative Werte mit Tonen des Handels dadurch, daß sie zur gegebenen Menge von 5 *g* Terpentinöl soviel der zu prüfenden Bleicherde zusetzten, als gleicher Temperaturerhöhung entsprach. Z. B. lieferten 0,5 *g* Tonsil, 0,9 *g* Clarit oder 1,8 *g* eines bei Zagreb vorkommenden Tones mit 5 *g* Terpentinöl den Thermoeffekt 134 nach E. Spörry[2]). Bei Versuchen, durch Erwärmen auf höhere Temperatur die Aktivität der rohen Tone zu steigern, wurde festgestellt, daß eine Erde um so geeigneter zur Aktivierung ist, je gradliniger ihre Entwässerungskurve verläuft, daß jedoch mit etwa 300° C ein Maximum der Aktivierung erreicht wird. Auch die Eignung der Tone zur Aktivierung mittels Säuren ist um so besser, je mehr sich die Wasserverlustkurve beim Glühen einer Geraden nähert. Untersuchungen des Verhaltens von Tonen, die man nach dem Erhitzen durch Auskochen mit Salzsäure extrahierte, hinsichtlich der Steigerung ihrer Aktivität, führte zu dem Ergebnis, daß man den rohen Ton vor der Behandlung auf 535° C erhitzen, dann auswaschen und im Vakuum bei Zimmertemperatur trocknen soll. Versuche, bei 135° C nach der Salzsäurebehandlung zu trocknen, ergaben gegen die Vakuumtrocknung eine Abnahme der Adsorptionskraft, wenn auch eine höhere Thermozahl.

[1]) Chem. Ztg. **59**, 716 (1935). — [2]) Chem. Ztg. **47**, 203 (1923).

Trocknete man eine bei Zimmertemperatur zum konstanten Gewicht gebrachte Probe bei 135° C nach, so trat ein weiterer Gewichtsverlust von 3,44 bis 4,26% ein; dieser Feuchtigkeitsgehalt erniedrigt bei der nur im Vakuum getrockneten Probe die Thermozahl, wirkt aber günstig auf die Adsorptionskraft; auch das Volumgewicht der im Vakuum getrockneten Probe ist höher als das der bei 135° C getrockneten Probe.

K. Fresenius.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

I. Abelin.

Methoden zur Isolierung und Bestimmung der Hormone. Auf rein chemisch-analytischem Wege lassen sich bis jetzt nur zwei Hormone nachweisen: das Hormon der Schilddrüse, das Thyroxin und das Hormon der Nebenniere, das Adrenalin. Bei der Bestimmung der übrigen Hormone sind wir zur quantitativen Identifizierung fast ausschließlich auf tierexperimentelle Methoden angewiesen, wobei aber das Schwergewicht der ganzen Analyse auf der möglichst genauen und weitgehenden Isolierung des Hormons liegt. Aus diesem Grund mußten hier die einzelnen Darstellungsverfahren, die hauptsächlich in das Arbeitsgebiet des Chemikers fallen, etwas eingehender als sonst geschildert werden. Die quantitative Ermittlung der Hormone im Tierversuch wurde dagegen nur kurz gestreift, weil sie meist in den Händen des Mediziners liegt.

Die nachfolgende Zusammenstellung beschränkt sich auf diejenigen Verfahren, welche bei einiger Übung zum Ziele führen. Dabei muß vor allem beachtet werden, daß bei fast allen Darstellungsmethoden die Frische und die sorgfältige Aufbewahrung des Ausgangsmaterials von grundlegender Bedeutung sind. Mancher Mißerfolg ist weniger der Unzuverlässigkeit der Arbeitsweise als der unzureichenden Beschaffenheit der benutzten Organe zuzuschreiben.

Die wichtigsten hormonbildenden Drüsen sind: die Hypophyse (der Hirnanhang), die Schilddrüse, die Nebenschilddrüse, das Pankreas (die Bauchspeicheldrüse), die Nebennieren, die Geschlechtsorgane (Hoden, Eierstock) und im Falle der Schwangerschaft der Mutterkuchen (die Placenta). Neben diesen spezifisch innersekretorischen Organen gibt es noch eine ganze Anzahl von Geweben, welche hormonartige Stoffe absondern. Die Erforschung dieses Nebenzweiges der Hormonchemie ist meist noch in den Anfängen; aus diesem Grund wurde auf eine Beschreibung vieler noch umstrittener Nachweis- und Darstellungsmethoden verzichtet und die Behandlung dieser Fragen einer späteren Zeit vorbehalten.

I. Hormone der Hypophyse.

Die Hypophyse ist ein kleines Organ, das beim Menschen ein Gewicht von 0,5—0,6 *g* hat. Der anatomischen Lage und der embryonalen Entwicklung nach unterscheidet man einen sogenannten Vorder- und Hinterlappen. Der Vorderlappen bildet eine Anzahl Hormone, die andere Drüsen mit innerer Sekretion zur Tätigkeit anregen. Unter diesen sind am besten bekannt: a) die sogenannten gonadotropen Hormone, welche Hoden und Eierstöcke beeinflussen und scheinbar deren Funktion

beherrschen, und b) das sogenannte thyreotrope Hormon, das Anregungshormon der Schilddrüse. Beide Produkte stellen Handelsartikel dar. Die Gewinnung der übrigen Hormone des Hypophysenvorderlappens ist noch nicht genügend geklärt.

Ebenso wie der Vorderlappen bildet auch der Hinterlappen der Hypophyse einige Hormone, die sich gut in zwei Fraktionen zerlegen lassen.

A. Hormone des Hypophysenvorderlappens.

α) *Hypophysenvorderlappenhormone, welche die Geschlechtsorgane anregen (sogenannte gonadotrope Hormone).*

Die Hormone, welche die innersekretorischen Geschlechtsdrüsen anregen (gonadotrope Hormone), lassen sich aus dem Vorderlappen des Hirnanhangs (Hypophyse), aus dem Harn von schwangeren Frauen und von trächtigen Tieren sowie aus dem Mutterkuchen (Placenta) gewinnen. Unabhängig von der Natur einer dieser Ausgangsquellen erhält man Substanzen, welche die gleichen biologischen Wirkungen besitzen. Ob diese Stoffe auch chemisch vollkommen übereinstimmen, ist zur Zeit noch nicht mit Bestimmtheit anzugeben.

Für die Gewinnung dieser wichtigen Hormone ist eine große Reihe von Verfahren ausgearbeitet worden. Sie lassen sich prinzipiell in zwei Gruppen einteilen: in a) die Fällungs- und b) die Adsorptionsmethoden. Als Fällungsmittel wurden Alkohol[1]), Ammoniumsulfat, Ferrihydroxyd, Tannin [F. Dickens[2])], ferner Uranylacetat [M. Reiss und F. Haurowitz[3])], Sulfosalicylsäure [B. P. Wiesner und P. Q. Marshall[4])], Phosphormolybdänsäure (siehe weiter unten) usw. angegeben. Als Adsorptionsmittel wurden Kohle, Kaolin, Benzoesäure (siehe weiter unten) benutzt.

a) Fällungsmethoden.

I. Sehr reine und hoch wirksame Präparate von gonadotropem Hormon erhielten B. Zondek, H. Scheibler und W. Krabbe[5]) in dem auf S. 223 folgenden Arbeitsgang.

1 γ der Endsubstanz entspricht einer biologischen Einheit. Nach Angabe der Verfasser läßt sich auf diese Weise die gesamte gonadotrope Hormonfraktion des Harnes quantitativ erfassen.

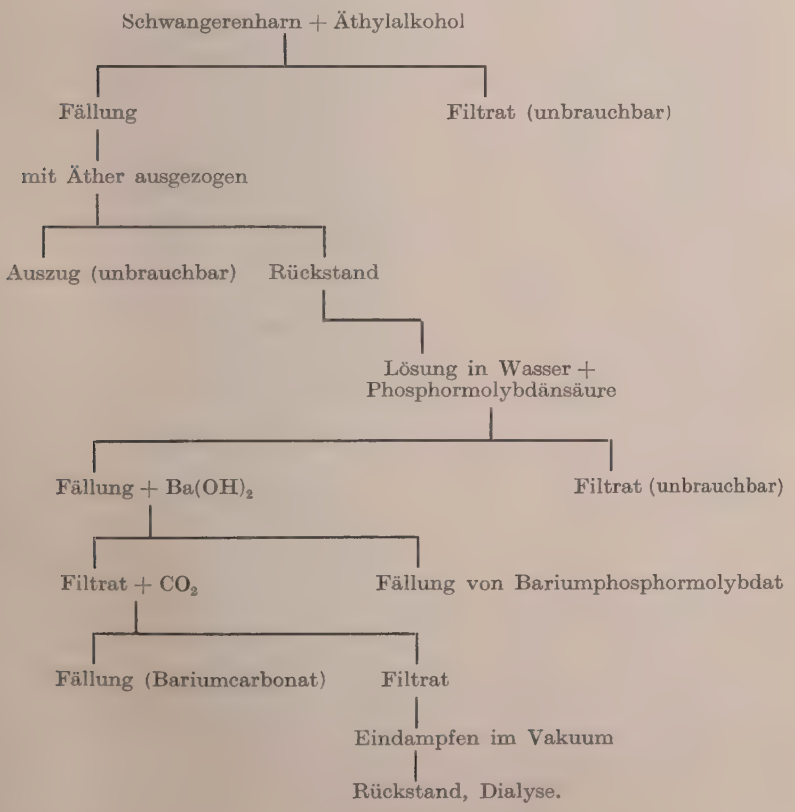
II. Abscheidung des gonadotropen Hormons durch Fällung mit Ammoniumsulfat [F. Dickens[2])].

Bei der Verarbeitung größerer Harnmengen erweist sich sowohl die Dialysiermethode als auch das Alkoholverfahren als wenig geeignet. Am einfachsten und am billigsten ist die direkte Anwendung des Ammoniumsulfats. Man verfährt dabei wie folgt: 25 *l* Harn werden mit 18,2 *kg* reinem, umkrystallisiertem Ammoniumsulfat versetzt, bei 0° C über Nacht stehen gelassen und darauf scharf zentrifugiert. Die klare Flüssigkeit wird weggeschüttet, der Bodensatz mit Alkohol und Äther gewaschen und filtriert. Der auf dem Filter zurückbleibende Rest wird zuerst im Vakuum getrocknet, darauf in 50 *ccm* Wasser verteilt und auf diese Weise

[1]) B. Zondek und S. Aschheim, Klin. Wochenschrft. **6**, 248, 1322 (1927); **7**, 8, 831 (1928). — [2]) Biochemical Journ. **24**, 1507 (1930). — [3]) Ztschrft. f. ges. exp. Med. **68**, 371 (1929). — [4]) Quart. Journ. Exp. Physiol. **21**, 147 (1931). — [5]) Biochem. Ztschrft. **258**, 102 (1933).

vom anhaftenden Ammoniumsulfat befreit. Man zentrifugiert nochmals, verwirft die überstehende Lösung und extrahiert den Rückstand mehrfach mit insgesamt 600 *ccm* Wasser. Die klare hellgelbe Lösung des gonadotropen Hormons enthält noch kleine Mengen von Schleim, der sich durch Zusatz von wenigen Tropfen Essigsäure beseitigen läßt. Das mucinfreie Filtrat wird wieder mit Ammoniumsulfat gesättigt, über Nacht bei 0^0 C stehen gelassen, darauf abzentrifugiert, der Rückstand zuerst mit gesättigter Ammonsulfatlösung, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Man erhält auf diese Weise etwa 1,8 *g* eines Trockenpulvers, das aber noch etwa 1,5 *g* Ammoniumsulfat enthält. Der Rückstand wird in 60 *ccm* Wasser gelöst und 3mal — jedesmal gegen 5 *l* destilliertes Wasser — dialysiert. In diesem Fall kann bei Zimmertemperatur dialysiert werden; man dialysiert insgesamt 36 Stunden. Die Endlösung beträgt 75 *ccm* und enthält 82 *mg* feste Substanz, von der bereits 17 γ die Eierstöcke einer jugendlichen Maus vollreif erscheinen lassen.

Arbeitsgang zu a, I (S. 222).



Die Zerlegung des mit Ammoniumsulfat stark verunreinigten Niederschlags kann auch mit Hilfe von kolloidalem Ferrihydroxyd oder von Tannin erfolgen (vergl. darüber Dickens, a. a. O.).

b) Adsorptionsmethoden.

I. Isolierung des gonadotropen Hormons aus Harn durch Adsorption mit Benzoesäure oder mit Chinin.

C. Funk und P. Zefirow[1]) empfehlen den Zusatz einer sehr konzentrierten alkoholischen Lösung von 30 *g* Benzoesäure oder Chinin je Liter Harn. Am nächsten Tag wird der Niederschlag abfiltriert und mit Alkohol und Äther gut gewaschen. Bei der wiederholten Behandlung mit Wasser läßt sich ein großer Teil des adsorbierten Hormons in Lösung bringen. Bei der weiteren Reinigung des Hormons wird von seiner geringen Löslichkeit in 60%igem Alkohol Gebrauch gemacht. Durch wiederholte fraktionierte Fällung mit Alkohol erhält man ein Produkt, von dem 40 γ genügen, um bei Mäusen und Ratten die typischen Reaktionen auszulösen. Aus 1 *l* Harn einer schwangeren Frau lassen sich etwa 3 *mg* hormonale Substanz gewinnen.

P. A. Katzman und E. A. Doisy[2]) benutzen ein analoges Verfahren. Der Harn wird zuerst mit Essigsäure auf einen P_H-Wert von 5 gebracht und filtriert. Auf je 1 *l* Harn werden 50 *ccm* Aceton zugesetzt, das mit Benzoesäure gesättigt wurde; die entstehende Fällung wird über Nacht stehen gelassen. Der Benzoesäureniederschlag wird abfiltriert und in 50 *ccm* Aceton aufgelöst. Das adsorbierte gonadotrope Hormon geht nicht in Lösung. Es wird durch Zentrifugieren gesammelt und 3mal mit je 25 *ccm* Wasser je 1 *l* Harn ausgezogen. Die Adsorption durch Benzoesäure und die Elution mit Aceton kann mehrfach wiederholt werden, wodurch sich eine weitgehende Reinigung erzielen läßt.

II. Adsorption mit Kohle oder Kaolin.

Nach den Erfahrungen von C. A. Elden[3]) führt etwas stärkere Erwärmung sowie die Anwendung von Alkohol und Ammoniumsulfat zu einer Zerstörung von etwa 50—75% der im Urin vorhandenen Hormonmenge. Aus diesem Grund sind die Adsorptionsmethoden vorzuziehen. Doch hängt der Erfolg der Adsorption und der Elution weitgehend vom p_H-Wert ab. Das Optimum der Adsorption liegt bei einem p_H-Wert von 4, das Optimum der Elution bei p_H 12 bis 13. Elden verfährt daher bei der Isolierung des gonadotropen Hormons wie folgt: Der Harn wird zuerst unter Anwendung von Bromphenolblau als Indikator auf einen p_H-Wert von 4,2 gebracht, darauf werden 25 *g* feingepulverte Pflanzenkohle auf je 1 *l* Urin zugesetzt; die Mischung wird im Eisschrank über Nacht stehen gelassen. An Stelle von Pflanzenkohle kann die gleiche Menge Kaolin genommen werden. Am nächsten Tag wird die Kohle oder das Kaolin abzentrifugiert, mit einer kleinen Menge destilliertem Wasser gewaschen und mit 0,1 n-Natronlauge im Eisschrank extrahiert. Nach 24 Stunden wird die Kohle, bezw. das Kaolin abzentrifugiert; die überstehende Lösung enthält das gesuchte Hormon. Die so gewonnene

[1]) Biochemical Journ. **26**, 619 (1932). — [2]) Journ. of Biol. Chem. **98**, 739 (1932). — [3]) Journ. of Biol. Chem. **101**, 1 (1933).

Substanz unterscheidet sich teilweise in ihren Eigenschaften von den anderen analogen Präparaten, indem sie keine Biuret- und Millons-Reaktion gibt und indem sie durch Alkohol, Aceton oder Ammoniumsulfat nicht gefällt wird.

c) Trennung des gonadotropen Hormons A vom gonadotropen Hormon B (Prolan A und Prolan B).

Man unterscheidet zwei gonadotrope Hormone des Hypophysenvorderlappens, die beide in den Harn übertreten: ein sogenanntes Prolan A und Prolan B. Prolan A veranlaßt Eireifung, Prolan B dagegen die Bildung von Gelbkörpern. Eine sichere Trennung dieser beiden Bestandteile ist noch nicht gut möglich. B. Zondek[1]) u. a. empfehlen daher die Anwendung von solchen Harnen, die nur die eine Fraktion enthalten. Frauen mit einem Genitalkrebs oder Frauen nach dem Erlöschen der Eierstocktätigkeit scheiden im Harn fast ausschließlich Prolan A aus. Zwecks Isolierung des Prolans A wird der Harn mit Essigsäure schwach angesäuert, mit dem fünffachen Volumen 96%igem Alkohol versetzt und geschüttelt. Die sehr feinflockige hellgelbe Fällung enthält die Hauptmenge des Prolans A. Die Fällung wird gesammelt, mit Äther ausgezogen, in Wasser gelöst und wieder mit Alkohol gefällt. Bei der Verarbeitung des Harnes müssen Temperaturen von über 30—40°, sowie zu stark saure oder alkalische Reaktionen vermieden werden.

β) Das die Schilddrüse anregende Hormon des Hypophysenvorderlappens. Darstellung nach A. Loeser[2]).

Als Ausgangsmaterial dient ein Trockenpräparat, das durch Behandeln frischer Hypophysen mit entwässertem Aceton gewonnen wird. Das möglichst fein gepulverte Rohprodukt wird mit der zehnfachen Menge einer 1,25%igen Ammoniumhydroxydlösung versetzt und etwa 12 Stunden im Schüttelapparat bei Zimmertemperatur extrahiert. Nach Abschleudern des unlöslichen Anteils wird dieser noch 2mal mit der gleichen Menge frischem Ammoniak je 12 Stunden lang ausgezogen. Die gewonnenen braungefärbten Lösungen werden dann, einzeln oder vereinigt, so lange mit 20%iger Trichloressigsäure versetzt, bis in einer abgeschleuderten Probe kein Niederschlag mehr auftritt. Sobald dieser Punkt erreicht ist, wird die Gesamtflüssigkeit zentrifugiert und der nach dem Abgießen des gelbgefärbten Extraktes verbleibende Bodensatz noch 2—3mal mit 5%iger Trichloressigsäure in der Zentrifuge nachgewaschen. Die so behandelte Eiweißfällung ist nach dem Trocknen nur noch schwach thyreotrop aktiv. Die vereinigten wäßrigen Lösungen (Extrakt und Waschwasser) werden nun zur Beseitigung etwa noch vorhandener Trübungen klar zentrifugiert und zur Isolierung des schilddrüsenwirksamen Stoffes unter Rühren mit der zehnfachen Menge Aceton gefällt. Nach 12stündigem Stehen im Eisschrank wird die überstehende klare und farblose Flüssigkeit von dem gebildeten weißen Niederschlag dekantiert. Durch zweimaliges Nachwaschen des Niederschlags mit frischem Aceton erhält man ein säurefreies, im feuchten Zustand am Licht sich leicht gelb färbendes

[1]) Klin. Wochenschrft. **9**, 1207 (1930). — [2]) Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **166**, 693 (1932).

Produkt, das nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd bis auf geringe Anteile in Wasser löslich ist und im Tierversuch eine starke thyreotrope Wirkung entfaltet. Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 1,5%. Eine weitere Reinigung wird durch Behandlung des Acetonniederschlags mit Methylalkohol erzielt. Zu diesem Zweck werden 100 *mg* der gewonnenen Substanz in 20 *ccm* Methylalkohol gebracht und ½ Stunde lang bei Zimmertemperatur geschüttelt. Die leicht gelb gefärbte alkoholische Flüssigkeit wird sodann durch Dekantieren oder Zentrifugieren entfernt und der Rückstand so lange mit kleinen Mengen Methylalkohol behandelt, bis die alkoholische Schicht farblos erscheint. Nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd wird der Bodensatz in 3 *ccm* Wasser suspendiert, sofort vom ungelösten Anteil abfiltriert und das klare gelbe Filtrat mit der zehnfachen Menge Aceton versetzt. Nach 12stündigem Stehenlassen im Eisschrank wird der entstandene weiße Niederschlag abgeschleudert und bei Zimmertemperatur im Vakuumexsiccator getrocknet. Man erhält ein weißes amorphes Pulver, das klar in Wasser löslich ist und im Tierversuch starke Wirksamkeit besitzt. Der in Wasser schwer lösliche Anteil sowie der nach dem Verdampfen des Methylalkohols verbleibende Destillationsrückstand besitzt keine physiologische Wirkung.

B. Hormone des Hypophysenhinterlappens.

Aus dem Hypophysenhinterlappen lassen sich zwei Hormonfraktionen isolieren: die eine wirkt auf die Gebärmutter wehenerregend und heißt Oxytocin, die andere verengt die Blutgefäße, wirkt somit blutdrucksteigernd und wird Vasopressin genannt. Diese beiden Bestandteile lassen sich nach O. Kamm, T. B. Aldrich, I. W. Grote, L. W. Rowe und E. P. Bugbee[1]) in folgender Weise isolieren: Als Ausgangsmaterial dient durch Aceton getrocknete Hypophysenhinterlappensubstanz. Das Drüsenmaterial muß unmittelbar nach der Schlachtung der Tiere in Aceton gebracht werden, da sonst durch die postmortale Säurebildung erhebliche Hormonverluste entstehen. 100 *g* eines so behandelten Hypophysenhinterlappenpulvers werden mit 10 *l* 0,25%iger Essigsäure kurz aufgekocht, rasch abgekühlt; die Operation wird nochmals wiederholt. Die vereinigten Filtrate werden bei niedriger Temperatur auf 1 *l* eingedampft und mit 550 *g* Ammoniumsulfat versetzt. Dadurch werden 20—40 *g* eines Niederschlags ausgesalzen, der die beiden Hormonfraktionen enthält. Die Fällung wird abfiltriert, getrocknet und mit 500 *ccm* Eisessig (99—100%ig) ausgezogen, wobei 5—8 *g* unwirksame Bestandteile zurückbleiben. Die Eisessiglösung wird mit der 2,5fachen Menge Äther und mit der fünffachen Menge Petroläther gefällt. Die Auflösung in Eisessig und die Fällung mit Äther und Petroläther wird wiederholt. Die weitere Trennung der beiden Hormone erfolgt durch fraktionierte Fällung der essigsauren Lösung mittels Äthers. Dabei wird die gefäßwirksame Substanz (Vasopressin) ausgefällt, während die ätherische Schicht immer reicher an der uteruswirksamen Substanz wird. Letztere wird dadurch gereinigt, daß sie nun mit Petroläther versetzt wird; der dabei auftretende Niederschlag wird in alkoholischer Weinsäurelösung gelöst. Durch Zusatz von Äther fällt das Tartrat des Oxytocins aus.

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **50**, 573 (1928).

Die beiden Hormone zeigen eine weitgehende Ähnlichkeit in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten. Sie sind in Wasser leicht löslich, besitzen eine schwach basische Natur und sind Säuren und Alkalien gegenüber sehr empfindlich; auch in schwach ammoniakalischer Lösung sind sie unbeständig.

II. Das Hormon der Schilddrüse.

Quantitative Bestimmung des Thyroxingehaltes des Schilddrüsengewebes nach J. P. Leland und G. L. Foster[1]). 1,25 *g* getrocknete Schilddrüsensubstanz (oder 5 *g* frisches Gewebe) werden im Ölbad 18 Stdn. lang mit 100 *ccm* 2 n-Natronlauge am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abkühlen wird das Hydrolysat quantitativ in einen Scheidetrichter übergeführt und mit 100 *ccm* Butylalkohol ausgeschüttelt. Man läßt 1 Stunde stehen und schüttelt die wäßrige Schicht in einem anderen Scheidetrichter mit weiteren 100 *ccm* Butylalkohol aus. Die beiden Auszüge werden in einem größeren Scheidetrichter mit dem gleichen Volumen n-Natronlauge gewaschen. Nach einigem Stehen wird die alkalische wäßrige Schicht nochmals mit 100 *ccm* Butylalkohol ausgezogen. Auf diese Weise läßt sich eine quantitative Trennung des als Thyroxin von dem als Dijodtyrosin und als anorganisches Jodsalz gebundenen Jods erzielen: das Thyroxin bleibt im Butylalkohol, während Dijodtyrosin und das anorganische Jod in die Natronlauge übergehen. Die vereinigten Butylalkoholauszüge werden im Vakuum eingedampft; im Rückstand wird das Jod nach E. C. Kendall[2]) quantitativ bestimmt.

Mikrobestimmung des Thyroxins nach G. L. Foster[3]). Die Methode gestattet die quantitative Ermittlung des Thyroxins selbst in Mengen bis zu 2 γ und ist besonders für die Bestimmung des Thyroxingehaltes der Schilddrüsen kleinerer Laboratoriumstiere bestimmt. Das gewogene Schilddrüsenmaterial kommt in ein Reagensglas, das unten eine Kugel von etwa 2 *ccm* Inhalt trägt. Der Hals der Kugel hat einen Durchmesser von 3—4 *mm*. Oben ist das Reagensglas verengt und hat hier einen Durchmesser von etwa 5 *mm*. Das in der Kugel befindliche Schilddrüsengewebe wird mit 2 n-Natronlauge übergossen, und zwar so weit, daß die Flüssigkeit bis zur Verengung der Kugel reicht. Man wirft eine Glaskugel hinein, versieht das Reagensglas mit einem kleinen Rückflußkühler und taucht das Ganze in ein anderes Gefäß, das 2 n-Schwefelsäure enthält und seinerseits mit Rückflußkühlung versehen ist. Das Schilddrüsenmaterial löst sich leicht in der 2 n-Natronlauge auf und wird dann 18 Stunden lang hydrolysiert, wobei die als Außenflüssigkeit dienende 2 n-Schwefelsäure eine genügende Temperaturerhöhung sichert. Nach dem Abkühlen extrahiert man das Thyroxin zweimal mit Butylalkohol, wäscht die vereinigten Butylalkoholauszüge mit der Hälfte ihres Volumens und schüttelt die so erhaltene Natronlaugelösung ihrerseits mit der Hälfte ihres Volumens Butylalkohol aus. Die vereinigten Butylalkoholauszüge dampft man ein und bestimmt im Rückstand das Jod nach einer der Mikromethoden[4]).

[1]) Journ. of Biol. Chem. **95**, 165 (1932). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **71**, 218 (1927). — [3]) Journ. of Biol. Chem. **104**, 497 (1934). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **97**, 367 (1934).

Die quantitative Thyroxinbestimmung wurde neuerdings durch N. F. Blau[1]) vereinfacht und verbessert. Die Analyse wird wie folgt ausgeführt: 1 *g* getrocknete Schilddrüsensubstanz, bezw. 4—5 *g* frisches Organ versetzt man in einem 300 *ccm*-Erlenmeyerkolben mit 4 *g* $Ba(OH)_2 . 8 H_2O$ und 50 *ccm* Wasser und erwärmt gelinde. Man gibt 2 *ccm* Butylalkohol zu, verbindet den Kolben mit einem Rückflußkühler und hydrolysiert 6 Stunden lang auf einem Sand-, Wasser- oder Dampfbad. Die noch warme Lösung samt dem ungelösten Teil wird in einen 100 *ccm*-Meßkolben gebracht und der Kolben mehrmals mit je 5 *ccm* Wasser nachgewaschen. Die an der Kolbenwand noch haftenden unlöslichen Ba-Salze werden mit 5 *ccm* 10%iger Salzsäure befeuchtet und mit 2 *ccm* Butylalkohol so lange geschüttelt, bis sie sich vollständig lösen. Die salzsäurehaltige Butylalkoholsuspension wird gleichfalls in den Meßkolben gebracht und dieser mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. 50—75 *ccm* dieser Lösung dienen zur Thyroxinbestimmung und werden auf folgende Weise verarbeitet: In einen Scheidetrichter von 250 *ccm* Inhalt bringt man die genau abgemessene Menge des Hydrolysats, versetzt sie zuerst mit 0,5 *ccm* Bromkresolgrünlösung, dann mit Salzsäure (1:1) bis zum Umschlag in Gelb. Nun wird nach Zusatz von Bromphenolblau bis zu einem p_H-Wert von 3,5—4,0 angesäuert, die Lösung mit dem gleichen Volumen Butylalkohol ausgeschüttelt und 2 Stunden oder länger stehen gelassen; die wäßrige Schicht wird abgegossen und der Butylalkohol mit dem gleichen Volumen einer 4 n-NaOH-Lösung, die 5% wasserfreies Natriumcarbonat enthält, kräftig geschüttelt. Nach vollständiger Abtrennung der beiden Schichten wird der Butylalkohol nochmals mit der gleichen Lösung ausgeschüttelt, und zwar diesmal nur mit der Hälfte des Butylalkoholvolumens. Bei dieser Behandlung gehen das Dijodtyrosin und das anorganisch gebundene Jod vollkommen in die alkalische Lösung über, während das Thyroxin im Butylalkohol gelöst bleibt. Der Butylalkohol wird unter vermindertem Druck eingedampft und im Rückstand das Jod nach Kendall bestimmt. Die noch übrig gebliebenen 20—25 *ccm* des Hydrolysats dienen der Gesamtjodbestimmung. Die störenden unlöslichen Bariumsalze werden wie folgt beseitigt: Ein abgemessenes Volumen der Hydrolysenflüssigkeit wird wie üblich mit festem Natriumhydroxyd behandelt, die Schmelze mit Wasser übergossen und die Lösung samt dem Bariumcarbonat in einen Kolben gebracht. Nach Abkühlung gibt man Methylorange und 5 *ccm* 20%ige Na-Bisulfitlösung hinzu, säuert mit 50%iger Schwefelsäure bis zum Farbenumschlag an und setzt zuletzt noch 0,5 *ccm* Schwefelsäure im Überschuß zu. Das Bariumsulfat wird durch ein gehärtetes Filter filtriert, das Filter mehrmals ausgewaschen und das Jod im Filtrat nach Kendall bestimmt.

III. Das Hormon der Nebenschilddrüse nach J. B. Collip und Mitarbeiter[2]).

Nebenschilddrüsen von Ochsen werden sofort nach dem Schlachten des Tieres nach und nach in den Gefrierzustand versetzt oder in wasser-

[1]) Journ. of Biol. Chem. **110**, 351 (1935). — [2]) Journ. of Biol. Chem. **63**, 395 (1925); Americ. Journ. of Physiol. **98**, 417 (1931); vergl. auch W. R. Tweedy, Journ. of Biol. Chem. **88**, 649 (1930); **99**, 155 (1934).

freies Aceton gebracht. Das gefrorene Drüsenmaterial wird noch in festem Zustand durch die Fleischhackmaschine getrieben, die fein zerteilte Substanz mit der gleichen Menge 5%iger Salzsäure versetzt und das Gemisch kräftig umgerührt. Dann wird schnell auf 95—100° erwärmt und während 20—60 Minuten auf dieser Temperatur gehalten, wobei man ständig die Mischung umrührt. Verwendet man in Aceton aufbewahrtes Material, so wird das Aceton bei niedriger Temperatur entfernt, das Drüsenmaterial pulverisiert und mit einer entsprechenden Menge 3%iger Salzsäure in der gleichen Weise wie das gefrorene Material behandelt. Der gewonnene Extrakt wird in vier Teilen heißem Wasser aufgelöst und zum Abkühlen auf die Seite gestellt. Man entfernt das auf der Oberfläche erstarrte Fett mechanisch, macht die Flüssigkeit mit Natronlauge alkalisch (p_H 8,0—9,0), fügt dann unter andauerndem Rühren so lange Salzsäure hinzu, bis sich ein beträchtlicher Niederschlag bildet, der gleichzeitig schnelles Filtrieren gestattet. Gewöhnlich liegt die Wasserstoff-Ionen-Konzentration ungefähr bei p_H 5,5—5,6; am besten wird sie durch eine Messung bestimmt. Der auf dem Filter zurückbleibende Niederschlag wird in verdünnter Alkalilauge aufgelöst und wieder wie vorher mit Salzsäure behandelt. Dieses Verfahren wird so lange wiederholt, als noch aktives Material in den Filtraten vorhanden ist. Um dies festzustellen, macht man das Filtrat unter Benutzung von Kongorot sauer, sättigt mit Natriumchlorid und sieht zu, ob sich noch eine beträchtliche Menge Niederschlag bildet. Die aktive Substanz wird von den Filtraten durch Aussalzen mit Natriumchlorid getrennt. Die Substanz flockt aus und steigt an die Oberfläche der Flüssigkeit. Der Niederschlag wird auf ein Filter gebracht, von seiner Mutterlauge getrennt, in verdünnter Natronlauge gelöst, zentrifugiert und die Flüssigkeit auf einen p_H-Wert von 4,8 eingestellt. Der beim isoelektrischen Punkt ausfallende Niederschlag wird entweder filtriert oder ausgeschleudert und dann mit Hilfe von Salzsäure gelöst; das Verfahren wird so lange wiederholt, bis die Mutterlaugen ganz klar und farblos sind. Man löst die Substanz in Salzsäure bei einem p_H-Wert von 3, filtriert durch ein Berkefeldfilter und standardisiert. Die Lösung ist dann gebrauchsfertig.

IV. Das Hormon des Pankreas. Nachweis des Insulins im Pankreas[1]).

50 *kg* zerkleinertes frisches Pankreas werden mit 1200 *ccm* konz. Salzsäure des Handels (D 1,12), 5 *l* Alkohol und 18 *l* Wasser versetzt; das Gemisch wird 2½ Stunden lang in Gefäßen aus Steingut oder Email gerührt, dann zentrifugiert. Die abzentrifugierte Drüsensubstanz wird mit einem Raumteil 60%igem Alkohol mehrmals extrahiert und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tag wird zentrifugiert. Der filtrierte erste und zweite Extrakt werden zusammengegossen und so lange mit Ammoniumhydroxyd versetzt, bis die Lösung rotes Lackmuspapier gerade bläut. Dann wird die Lösung durch Papier filtriert, das Filtrat mit Schwefelsäure (125 *ccm* Schwefelsäure auf je 225 *l* Filtrat) angesäuert.

[1]) Vergl. C. H. Best, Abderhaldens Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, T 3, B. H. 4, Lfg. 298.

Die Reaktion der Flüssigkeit bleibt nur wenige Stunden alkalisch. Das alkoholische Filtrat wird dann auf etwa $^1/_{15}$ seines Volumens bei nicht über 30° C in einem guten Vakuumapparat eingeengt. Der p_H-Wert der Konzentration soll etwa 2 sein. Am Schluß der Destillation steigt die Temperatur des Materials im Vakuumapparat rasch auf 50°. Bei dieser Temperatur kommen Lipoide und andere Stoffe an die Oberfläche, und man kann sie durch Filtrieren entfernen. Wenn der p_H-Wert des konzentrierten Materials passend ist, geht die Filtration schnell von statten und der Ammoniumsulfatniederschlag trennt sich gut ab. Zu je 100 *ccm* des Konzentrates werden 37 *g* Ammoniumsulfat zugefügt. Der Niederschlag bildet sich sofort und wird nach ½ Stunde abgehoben. Anhaftende Ammoniumsulfatlösung wird durch Auspressen des Niederschlags entfernt. Das Gewicht des feuchten Niederschlages aus 50 *kg* Pankreas beträgt ungefähr 65 *g*. Der Niederschlag wird in heißem, saurem Alkohol gelöst. Gewöhnlich genügt 1 *l* Alkohol, mit 5 *ccm* 5 n-Salzsäure versetzt. Die Temperatur der Lösung soll zwischen 40—45° C liegen. Nach vollständiger Auflösung des Niederschlags fügt man zehn Teile warmen 95%igen Alkohol hinzu und neutralisiert die Lösung mit 5 *ccm* 5 n-Natronlauge. Nun kühlt man die Lösung auf Zimmertemperatur ab und stellt sie in den Kühlraum (5° C). Der obenstehende dunkel gefärbte Alkohol wird dann abdekantiert (er enthält praktisch kein wirksames Material), der Niederschlag im Vakuum getrocknet, um jede Spur von Alkohol zu entfernen, und in saurem Wasser gelöst. Diese Lösung wird mit Natronlauge auf einen p_H-Wert von 7.3—7.5 eingestellt und der dunkelfarbige Niederschlag unmittelbar abzentrifugiert. Das Sediment wird 1—2mal mit alkoholischem Wasser mit einem p_H-Wert von 7 gewaschen und das Waschwasser zur Hauptflüssigkeit zugefügt. Da Insulin in alkalischer Lösung unbeständig ist, muß dieser Prozeß rasch ausgeführt werden. Die Lösung wird nun auf p_H 5,0 angesäuert, wobei sich ein weißer Niederschlag bildet. Dann wird Trikresol bis zu einer Konzentration von 0,3% hinzugefügt, um die isoelektrische Fällung zu unterstützen und die Lösung zu konservieren. Das Ganze läßt man 1 Woche lang im Eisschrank stehen, dann wird die obenstehende Flüssigkeit abdekantiert, der noch zurückbleibende Rest durch Zentrifugieren entfernt. Der Niederschlag wird dann in einer kleinen Menge beim isoelektrischen Punkt p_H 5 durchgeführt. Man läßt über Nacht stehen, zentrifugiert, löst den Niederschlag in saurem Wasser und stellt die Konzentration auf p_H 2,5 ein. Nach der Standardisierung wird auf die erforderliche Stärke verdünnt, Trikresol bis zu einer Konzentration von 0,1% hinzugefügt und die Lösung durch NaCl isotonisch gemacht. Dann wird die Insulinlösung durch ein Mondlerfilter filtriert und nochmals geprüft. Das Endprodukt wird aseptisch abgefüllt und auf Sterilität geprüft.

Das Insulin wurde von Ch. R. Harington und D. A. Scott und ihren Mitarbeitern[1]) in reinem krystallisierten Zustand dargestellt. Die elementare Zusammensetzung des krystallisierten Insulins ist:

C 49,11—49,61%; H 6,81—6,95%; N 14,03—14,49%; S 3,11%.

[1]) Biochemical Journ. **23**, 384 (1929).

V. Hormone der Nebenniere.

A. Das Hormon des Nebennierenmarkes (Adrenalin).

Das Adrenalin kann sowohl synthetisch hergestellt als auch aus dem Nebennierenmark gewonnen werden. Das synthetische Produkt hat bereits den Nebennierenauszug weitgehend ersetzt, doch nicht ganz verdrängt. Im Handel sind beide Präparate zu haben. Bei der Synthese dient als Ausgangsmaterial das Brenzcatechin. Dasselbe wird in das Chloracetobrenzcatechin, dann in das Methylamin übergeführt; durch Reduktion gelangt man schließlich zum Adrenalin. Die Isolierung des Adrenalins aus der Nebenniere ist weitgehend ausgearbeitet und wird in sehr verschiedener Weise ausgeführt. Sehr nützlich erweist sich die schwere Löslichkeit des Adrenalins in Äthylalkohol, Chloroform und Wasser. Entsprechend seiner Phenolnatur ist das Adrenalin in Alkalien, nicht aber in Alkalicarbonaten und Ammoniak löslich. Darstellung: Ganz frische Nebennieren werden fein zerhackt, mit angesäuertem Wasser ausgezogen und zum Schutze des Adrenalins mit Zinkstaub versetzt und ausgekocht. Darauf wird filtriert, das Filtrat im Vakuum eingedampft und mit Methylalkohol versetzt. Man gibt Bleiacetat zum Filtrat, läßt stehen, filtriert und behandelt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff. Der Methylalkohol wird im Vakuum abdestilliert, der Rückstand filtriert, das Filtrat mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt, worauf sich das Adrenalin absetzt. Es wird gesammelt, gewaschen und durch Auflösen in Salzsäure und Ausfällen mit Ammoniak aus der salzsauren Lösung gereinigt.

B. Das Hormon der Nebennierenrinde.

Die Anwesenheit eines besonderen Hormons in der Nebennierenrinde ist bis zuletzt bezweifelt worden. Heute darf als sicherstehend gelten, daß ebenso wie der innere Teil der Nebenniere (das Mark) auch der äußere Teil (die Rinde) lebenswichtige hormonartige Stoffe bildet. Ihre Gewinnung ist allerdings mit sehr großen Schwierigkeiten verknüpft und über ihre chemische Natur besteht noch volle Ungewißheit. Von den vielen vorgeschlagenen Isolierungsverfahren scheint dasjenige von J. J. Pfiffner und Mitarbeitern[1]) am meisten verwendbar zu sein. Die frischen Nebennieren vom Rind werden mehrere Tage mit 95%igem Alkohol ausgezogen; der Alkohol wird im Vakuum abdestilliert und die zurückbleibende wäßrige Lösung mit Benzol versetzt. Die Benzollösung wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit wenig Aceton verrieben, wobei das Hormon in Lösung geht. Die weitere Reinigung erfolgt durch Verteilung der im Aceton gelösten Bestandteile zwischen Petroläther und 70%igem Alkohol. Die alkoholische Phase enthält sowohl das Hormon der Rinde wie dasjenige des Markes, das Adrenalin. Letzteres läßt sich durch Permutit entfernen. Darauf wird das Hormon mit Äther oder Petroläther ausgeschüttelt. Der Äther wird abwechselnd mit 0,05 n-Salzsäure und mit 2%iger Natriumbicarbonatlösung behandelt. Durch das Bi-

[1]) Journ. of Biol. Chem. **104**, 701 (1934); **106**, 625, 639 (1934); **111**, 585 (1935).

carbonat werden die letzten Adrenalinspuren zerstört. Die alkalische Lösung wird wieder mit Äther ausgeschüttelt, der nun ein ziemlich gereinigtes Hormonprodukt aufnimmt. Auf diese Weise gelingt es, aus 100 *kg* frischer Nebenniere 1—1,2 *g* aktive Substanz in fester Form zu erhalten. In neuerer Zeit erwies es sich als vorteilhafter, an Stelle von Äther Benzol zu verwenden. Der Gang der Analyse ist schematisch in der Arbeit von J. J. Pfiffner, O. Wintersteiner und H. M. Vars[1]) angegeben.

In teilweiser Anlehnung an dieses Verfahren verarbeiten F. Reichstein und Mitarbeiter[2]) die Nebenniere in folgender Weise: Als Ausgangsmaterial dienen 250 *kg* frische Nebenniere. Die ersten alkoholischen Auszüge werden zwecks Beseitigung des Adrenalins mit Permutit ausgeschüttelt; man filtriert und dampft das Filtrat im Vakuum auf ein kleines Volumen ein. Der Rückstand wird mit 250 *ccm* frisch destilliertem Äther und 100 *ccm* Wasser in einen Scheidetrichter gebracht und dort insgesamt 20mal mit je 100 *ccm* Wasser sehr energisch ausgeschüttelt.

In den Äther gehen dabei etwa 100 *g* fettartige Stoffe über, die hormonhaltig sind. Sie werden für sich verarbeitet (siehe unter β).

α) Die wäßrigen Lösungen werden so weit neutralisiert, daß sie noch deutlich sauer gegenüber Lackmus, aber nicht mehr sauer gegenüber Kongorot sind und darauf auf etwa 100 *ccm* eingeengt. Nach Zusatz von Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaktion gegenüber Kongorot wird 16mal mit je 400 *ccm* frisch destilliertem Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Hormonlösung wird auf 200 *ccm* konzentriert und 18mal mit je 100 *ccm* Wasser ausgeschüttelt. Die wäßrigen Lösungen werden im Vakuum bei 40° auf 100 *ccm* eingedampft, die Endlösung wird mit Pottaschelösung bis zur eben alkalischen Reaktion versetzt und wieder 15mal mit je 400 *ccm* Äther ausgeschüttelt. Beim Eindampfen des Äthers blieben 2,5 *g* Rückstand zurück (bezeichnet als C 13), von dem 1,5 *mg* genügten, um das Leben nebennierenloser Ratten zu verlängern.

β) Zur Gewinnung der in ihnen eingeschlossenen Hormonmengen werden die fettartigen Stoffe nach vollständiger Entfernung des Äthers in der 4—5fachen Menge Pentan gelöst, wobei am nächsten Tag eine reichliche krystallinische Abscheidung auftritt. Diese wird abgenutscht, mit Pentan gut gewaschen und zur Entfernung etwa adsorbierter Hormonreste aus Aceton umkrystallisiert. Die Acetonlösung wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand mit Pentan und 20%igem wäßrigem Methylalkohol in einen Scheidetrichter gespült und dort mit der Hauptmenge der Pentanlösung vereinigt. Jetzt wird 10mal mit je 100 *ccm* Wasser ausgeschüttelt: die wäßrigen Lösungen werden im Vakuum eingeengt und wie oben beschrieben weiter gereinigt. Im Pentan bleiben die fettähnlichen Substanzen, die kein Hormon enthalten.

Aus 1000 *kg* Nebenniere ließen sich nach α) 9,918 *g* und nach β) 3,6 *g* Substanz erhalten. Die weitere Trennung erfolgte mit Hilfe des Girard-

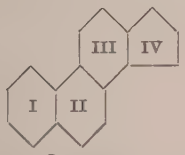
[1]) Journ. of Biol. Chem. **111**, 585 (1935). — [2]) Helv. Chimica Acta **19**, 29, 401, 402 (1936).

Reagenses, wobei die 9,918 *g* der nach *a*) gewonnenen Substanz 3,55 *g* „Ketofraktion" und 5,15 *g* „ketonfreie Fraktion" lieferten. Über die Beziehungen einiger dieser krystallisiert erhaltenen Substanzen zum männlichen Geschlechtshormon siehe F. Reichstein[1]).

VI. Hormone des Eierstockes.

Andere Bezeichnungen: Ovarialhormone, Follikulin (Zondek), Oestron, Oestrin (Parkes), Menoform (Laquer), Feminin (Fellner), Thelykinin (Loewe), Progynon (Butenandt), Theelin (Doisy) u. a.

Die chemische Beschaffenheit der Ovarialhormone ist weitgehend aufgeklärt. Sie leiten sich von einem gesättigten Kohlenwasserstoff mit vier aromatischen kondensierten Ringen ab. Dieser trägt den Namen Oestran.



Oestran.

Die Follikelhormone unterscheiden sich vom Oestran durch die Anwesenheit mehrfacher doppelter Bindungen sowie durch den Gehalt an phenolischen Hydroxylgruppen und an einer Ketogruppe. Das Follikelhormon hat z. B. drei Doppelbindungen, die sich nur schwer hydrieren lassen, eine Hydroxyl- und eine Ketogruppe. Ihrer chemischen Beschaffenheit nach stehen die Geschlechtshormone den Gallensäuren und den Sterinen nahe. Die rein chemischen Methoden zum Nachweis dieser Hormone sind nicht empfindlich genug. Dagegen verfügt man über gut ausgearbeitete Isolierungsverfahren, die es gestatten, die sehr geringen, in den Organen oder in den Körperflüssigkeiten (Harn, Blut, Follikelsaft usw.) vorkommenden Hormonmengen zu erfassen und diese dann im Tierversuch quantitativ zu ermitteln. Einige der gebräuchlichen Gewinnungsmethoden sind im folgenden beschrieben.

A. Nachweis des Follikelhormons im Schwangerenharn nach A. Butenandt[2]) und seinen Mitarbeitern.

Der Harn wird zuerst mit Chloroform oder Äther ausgeschüttelt, wobei ein großer Teil des Follikelhormons in diese organischen Lösungsmittel übergeht. Nach dem Verdampfen des Chloroforms oder Äthers bleibt ein Rohöl zurück, das nun zwischen 50% Methylalkohol und Petroläther verteilt wird. Das Hormon geht größtenteils in die Alkoholphase über; letztere wird mit Wasser vermischt und mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wird verdampft und der Rückstand zwischen 60% Alkohol und Benzol verteilt. Die beiden Phasen werden für sich behandelt.

[1]) Helv. Chimica Acta **19**, 402 (1936). — [2]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **191**, 127 (1930); **208**, 129 (1932); **218**, 104 (1933).

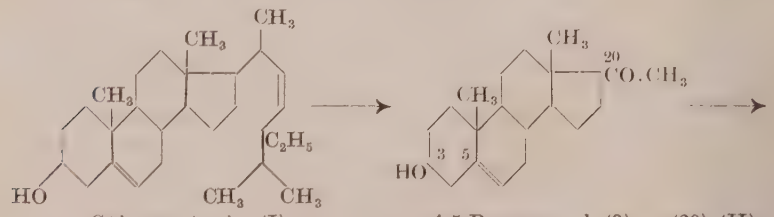
a) Man säuert mit verdünnter Salzsäure an, extrahiert mit Äther und schüttelt die ätherische Lösung zuerst mit Sodalösung, dann mit Natronlauge aus, wobei das Hormon in die alkalische Lösung übergeht. Nach dem Ansäuern wird diese mit Äther behandelt. Nach dem Verdampfen des Äthers bleibt eine Masse zurück, aus der durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum krystallisiertes Follikelhormon vom Schmelzpunkt 250—251° erhalten wird.

b) Die alkoholische Lösung enthält das Hormonhydrat, das nun wie folgt isoliert wird: Die alkoholische Lösung wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt; die ätherische Lösung wird nacheinander zuerst mit Sodalösung, dann mit Natronlauge behandelt. Das Hormonhydrat geht in die natronalkalische Lösung über. Diese wird angesäuert und ausgeäthert; der Äther wird verdampft, der Rückstand mit Alkohol verrieben und mit Äther versetzt. Das Follikelhormonhydrat fällt in Krystallen vom Schmelzpunkt 276° aus. Follikelhormonhydrat hat nur etwa den hundertsten Teil der Wirksamkeit des α-Follikelhormons.

Außer im Eierstock und im Mutterkuchen (Placenta) findet sich das Follikelhormon weit verbreitet in der tierischen und pflanzlichen Welt. Aus 50 *kg* Palmkernpreßrückständen haben A. Butenandt und H. Jacobi[1]) etwa 100 *mg* reines krystallisiertes α-Follikulin gewonnen. Als Ausgangsquelle für die Follikulingewinnung kommen aber die Pflanzenmaterialien nicht in Betracht. Größere Mengen des Follikulins des Handels werden aus dem Harn trächtiger Stuten gewonnen.

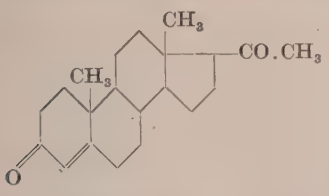
B. Das Hormon des gelben Körpers (Corpus luteum-Hormon).

Dieses Hormon haben unabhängig voneinander A. Butenandt[2]) und E. Fernholz[3]) synthetisiert. Butenandt und seine Mitarbeiter vermochten das Stigmasterin (I) zu einem ungesättigten Oxyketon ($C_{21}H_{23}O_2$), dem Δ5-Pregnenol-(3)-on(20) abzubauen (II) und aus ihm durch Oxydation mit Chromsäure oder Kupferoxyd das entsprechende Diketon zu gewinnen (III). Dieses zeigt die biologischen Wirkungen des sogenannten gelben Körpers. Das gleiche Oxyketon (II) stellte auch Fernholz dar. Durch Dehydrierung des Dibromids und Entfernung des Broms gelangte er ebenfalls zum Diketon (III).



Stigmasterin (I). Δ-5-Pregnenol-(3)-on(20) (II).

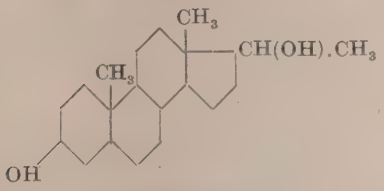
[1]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **218**, 104 (1933). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **67**, 1893, 1897, 1901, 2085, 2088, 2092 (1934). — [3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **67**, 1855, 2027 (1934).



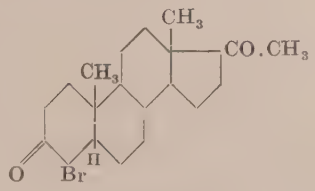
Progesteron (III), Corpus luteum-Hormon.

Butenandt und seine Mitarbeiter bromierten das Oxyketon (II) in Eisessig und oxydierten darauf mit Chromtrioxyd. Aus dem öligen Produkt wurde das Brom mit Zinkstaub in Eisessig entfernt. Die Reinigung erfolgte durch Hochvakuumsublimation und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol. Das aktive Diketon hat einen Schmelzpunkt von 128,5°, $[\alpha]_D^{20} = +193{,}5$.

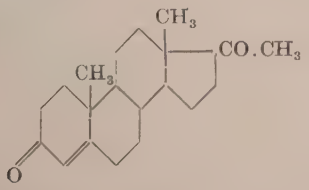
A. Butenandt und J. Schmidt[1]) ist es auch geglückt, das sogenannte Pregnandiol (I) in das Corpus luteum-Hormon überzuführen. Die beiden sekundären Alkoholgruppen des Pregnandiols wurden dabei durch Chromsäure zu Ketogruppen oxydiert. Das gewonnene Produkt wurde darauf mit Brom und Eisessig behandelt, wobei das gebromte Diketon (II) entstand. Beim Kochen mit wasserfreiem Pyridin bildete sich unter Abspaltung von Bromwasserstoff das ungesättigte Diketon(III), das nach dem Umkrystallisieren den richtigen Schmelzpunkt von 128,5° hatte. Das Produkt ist mit dem Progesteron identisch.



I Pregnandiol.



II Bromdiketon.



III Progesteron, Corpus luteum-Hormon.

Nachweis des Corpus luteum-Hormons in den Eierstöcken.

Am besten geeignet sind die Eierstöcke vom Schwein. Noch vorteilhafter ist es, an Stelle der Gesamtovarien die isolierten Gelbkörper zu verwenden. Die Darstellung erfolgt in prinzipiell ähnlicher Weise wie

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **67**, 1901 (1934).

die Gewinnung des Follikulins (siehe oben). Das frische Organmaterial wird zuerst mit einem organischen Lösungsmittel ausgezogen und der wirksame Stoff entweder durch Entmischung oder durch Adsorption abgesondert. Als Extraktionsmittel können Benzol, Aceton, Äther verwendet werden. Zum Entmischen dient z. B. 70%iger Methylalkohol (am besten mit einem Zusatz von 10—12% Glycerin) und Petroläther. Durch letzteren werden Fette, Cholesterin, Fettsäuren entfernt.

Als Adsorptionsmittel dienen Kohle, Fasertonerde oder Fullererde. Nach M. Hartmann und A. Wettstein[1]) verreibt man die Corpora lutea vom Rind mit Natriumsulfat, extrahiert mit Petroläther, adsorbiert aus der Petrolätherlösung den wirksamen Stoff mit Fullererde und löst ihn mit siedendem Alkohol heraus. Die Gelbkörper können auch mit Benzol extrahiert werden. In diesem Fall wird der Benzolauszug mit 75%iger Schwefelsäure ausgeschüttelt und auf diese Weise ein großer Teil der Ballaststoffe entfernt. Die Schwefelsäure wird dann so lange mit Wasser versetzt, bis eine Schwefelsäurekonzentration von 20% erreicht ist. Der Körper, der das wirksame Prinzip darstellt, fällt in ziemlich reiner Form aus. Die endgültige Reinigung erfolgt durch Umsatz der Endprodukte mit Semicarbazid in essigsaurer alkoholischer Lösung. Das erhaltene Semicarbazon wird mit Schwefelsäure enthaltendem Alkohol gespalten und die Ketonfraktion durch Hochvakuumdestillation und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt.

VII. Hormone des Mutterkuchens (Placenta).

Der Mutterkuchen enthält verschiedene Hormone. Die einen weisen Ähnlichkeit mit den Hormonen des Eierstockes, die anderen mit den Hormonen des Hypophysenvorderlappens auf. Die Gewinnung dieser Hormone geschieht nach J. B. Collip[2]) in folgender Weise.

Als Ausgangsmaterial dient der menschliche Mutterkuchen. Die ganz frische oder frisch gefrorene Placenta wird sehr fein zerteilt und während 24 Stunden oder länger mit $1^1/_8$ Volumen Aceton bei Zimmertemperatur ausgezogen. Darauf wird zuerst durch ein Tuch, dann durch Filtrierpapier filtriert und das Filtrat mit Essigsäure angesäuert, bis die Essigsäurekonzentration 0,5% beträgt. Nun wird die ganze Lösung bei niedriger Temperatur und bei niedrigem Druck auf $^1/_3$ ihres Volumens eingeengt; auf je 1 *l* des so gewonnenen Placentaextraktes kommen 10 *g* Lloyds Reagens. Man filtriert und dampft das Filtrat im Vakuum auf $^1/_{10}$ seines Volumens ein. Beim Zusatz des siebenfachen Volumens Äthylalkohol entsteht eine reichliche flockige Fällung, von der nun nach einigen Stunden abfiltriert wird. Sie enthält die hypophysenähnlich wirkenden gonadotropen Placentahormone (Anterior-Pituitary-Like Hormone of Human Placenta), während im Filtrat sowohl die ovarial- als auch die übrigen hypophysenähnlichen Hormone gelöst bleiben. Fällung und Filtrat werden für sich behandelt.

---

[1]) Helv. Chimica Acta **17**, 1365 (1934). — [2]) Proc. of the Calif. Acad. of Med. 1930, S. 38; International Clinies **4**, 50 (1932) (U.S.A.).

A. Isolierung des hypophysenähnlich wirkenden Hormons aus der Fällung.

Der Niederschlag wird mit destilliertem Wasser so lange ausgelaugt, bis der Auszug farblos erscheint. Nur ein Teil des Niederschlags geht in die wäßrige Lösung über, der unlösliche Teil besteht hauptsächlich aus Calciumsulfat. Die vereinigten Wasserauszüge werden im Vakuum stark eingedampft und mit dem zehnfachen Volumen Alkohol versetzt; die Fällung wird nach einigem Stehen abfiltriert. Die ganze Operation, d. h. die Behandlung mit Wasser und Fällung mit Alkohol wird mehrmals wiederholt und die wäßrige Endlösung mit Ammoniumsulfat gesättigt. Die entstandene Fällung wird in 1%iger Essigsäure aufgelöst und mit Kochsalz gesättigt. Die kochsalzhaltige Lösung wird mit dem gleichen Volumen 80%igem Alkohol oder 70%igem Aceton versetzt, wobei ein Niederschlag entsteht, der sehr viel aktives Material enthält. Mitgerissene unwirksame Eiweißprodukte lassen sich mit Hilfe von saurem Kaliumphthalat entfernen. Zu diesem Zweck versetzt man die wäßrige Lösung des Rohproduktes mit 50 *g* saurem Kaliumphthalat je 1 *l* Flüssigkeit, läßt einige Stunden im Eisschrank stehen und filtirert ab. Der Niederschlag wird verworfen. Aus der Lösung wird das Kaliumphthalat durch Behandeln mit dem dreifachen Volumen Aceton beseitigt. Die nun auftretende Fällung ist schneeweiß, enthält aber noch $CaSO_4$. Beim nochmaligen Behandeln des Niederschlags mit kaltem Wasser oder verdünntem Alkohol, bezw. Aceton, bleibt $CaSO_4$ zurück; die Lösung ist biologisch sehr aktiv, indem 25 γ organisches Material — entsprechend 4 γ Stickstoff — bereits voll wirksam sind.

B. Isolierung des hypophysenähnlich wirkenden Hormons aus dem Filtrat.

Aus dem wäßrig-alkoholischen Filtrat wird zuerst der Alkohol abgedampft und der zurückbleibende Wasseranteil wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Auf diese Weise ist eine Abtrennung der begleitenden, ovarialähnlich wirkenden Hormone möglich, die in Äther leicht löslich sind. Ein Zusatz von Essigsäure (0,5 *ccm* Eisessig auf je 1 *l*) erleichtert den Übergang dieser Begleithormone in den Äther. Die wäßrige Lösung wird vom Äther befreit, eingedampft und die zurückbleibende sirupartige Masse mit absolutem Alkohol ausgezogen. Auch dieser Alkoholauszug wird eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen. Bei mehrfacher Wiederholung dieser Operationen werden die anorganischen Salze und die in Alkohol schwer löslichen organischen Stoffe entfernt, wobei gleichzeitig die Aktivität der alkohollöslichen Anteile wächst.

VIII. Männliche Geschlechtshormone.

Das männliche Geschlechtshormon kann entweder aus dem Hoden oder aus dem Männerharn gewonnen werden. In beiden Fällen wird das Ausgangsmaterial zuerst mit einem organischen Lösungsmittel ausgezogen und der Extrakt weiter verarbeitet. Die biologische Prüfung besteht in der Ermittlung der kleinsten Substanzmenge, welche bei einem

kastrierten Hahn das Kammwachstum anregt (Hahnen- oder Kapaunen-Einheit = 1 K. E.).

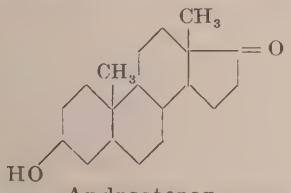
A. Nachweis des männlichen Geschlechtshormons im Männerharn nach A. Butenandt und K. Tscherning[1]).

160 *g* der in Chloroform löslichen Anteile aus 200 *l* Männerharn werden in etwa 1 *l* peroxydfreiem Äther gelöst und 8—10mal mit je 200 *ccm* 2 n-Kalilauge geschüttelt. Die gesammelten alkalischen Lösungen werden zum Schluß mit 0,5 *l* Äther erneut auf der Maschine geschüttelt. Die vereinigten ätherischen Lösungen werden darauf mit verdünnter Salzsäure und mit Wasser geschüttelt, dann getrocknet und eingedampft. Es bleiben etwa 10 *g* Substanz zurück, die nun der Wasserdampfdestillation unterworfen werden. Der nicht flüchtige Anteil wird mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Ausbeute: 6,5 *g*, wobei 1 K. E. etwa 6,5 *mg* Substanz entspricht. Das Produkt wird in 65 *ccm* methylalkoholischer 3 n-Kalilauge 2 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückflußkühlung hydrolysiert. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit Wasser versetzt und mit Äther erschöpfend extrahiert; die ätherische Lösung wird mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Die zurückbleibenden 3,6 *g* Substanz werden in 36 *ccm* mit Salzsäuregas gesättigtem Methylalkohol 2 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbad erhitzt. Die saure Lösung wird stark mit Wasser verdünnt und mit Äther aufgenommen. Darauf wird der Äther mit Wasser, verdünnter Natronlauge, nochmals mit Wasser, verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Die weitere Reinigung erfolgt mit Hilfe des Entmischungsverfahrens. Der Rückstand wird unter Erwärmen in 5 *ccm* Benzol zu einer sirupösen Mischung verteilt und mit 300—400 *ccm* hochsiedendem Petroläther versetzt. Es scheidet sich ein öliger Niederschlag ab, von dem die klare Lösung dekantiert wird. Der Niederschlag wird so oft mit Petroläther behandelt, daß die beim Petrolätherzusatz auftretende Fällung („Benzolcharge 10a, α" flockig) erscheint und der Petroläther fast farblos wird. Die vereinigten Petrolätherauszüge werden mit einer Mischung von 70 Teilen Äthylalkohol und 30 Teilen Wasser so lange ausgeschüttelt, bis die Alkoholphase sich nicht mehr färbt. Die alkoholischen Lösungen werden ebenfalls vereinigt. Die durch Eindampfen der petrolätherischen Lösung hinterbleibenden Anteile werden als „Petrolätherchargе 10a, γ", die im 60%igen Alkohol löslichen als „Alkoholcharge 10a, β" bezeichnet. Die Produkte „10a, α" und „10a, γ" sind physiologisch unwirksam, „10a, β" dagegen ist hochaktiv. Die weitere Bearbeitung erfolgt in folgender Weise:

1 *g* Alkoholcharge „10a, β" wird mit 0,5 *g* Hydroxylaminhydrochlorid und 0,5 *g* wasserfreiem Natriumacetat in alkoholischer Lösung 5 Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Die Reaktionslösung wird im Vakuum zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit wenig Äther verrieben, die ätherische Lösung filtriert und stehengelassen. Man

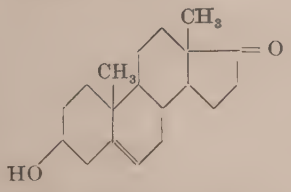
[1]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **229**, 167 (1934).

gewinnt etwa 450 *mg* Oximprodukt in krystallisierter Form. Beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man 180 *mg* Krystallsubstanz vom Schmelzpunkt 215—221°. Je 20 *mg* dieser Krystalle erhitzt man mit 20 *ccm* Alkohol und 5 *ccm* konz. Salzsäure 2 Stunden zum Sieden, dampft darauf im Vakuum ein und fällt das Spaltprodukt durch Zusatz von viel Wasser. Durch Sublimation im Hochvakuum bei 65—85° oder durch mehrfaches Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol oder verdünntem Aceton erhält man Krystalle vom konstanten Schmelzpunkt 178°. Die Ausbeute aus 200 *l* Männerharn beträgt 47 *mg* reines Hormon. Die unterste Grenze der Wirksamkeit am Kammtest beträgt 0,15—0,2 *mg*. Das männliche Hormon ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, unlöslich dagegen in Wasser. $[a]_D^{20°} = +93°$. Das Hormon wird als „Andosteron" bezeichnet und wird im Männerharn von einigen ihm nahestehenden Stoffen begleitet. Nach den Arbeiten von A. Butenandt und von L. Ruzicka kommt dem Androsteron die folgende Formel zu:



Androsteron.

Neben dem Androsteron kommt im Männerharn auch ein Dehydroandrosteron vor (A. Butenandt, H. Dannenbaum, G. Hanisch und H. Kudszus[1]).



Dehydroandrosteron.

Dehydroandrosteron wirkt schwächer als das Androsteron und wird im Harn in gleicher Menge wie Androsteron angetroffen.

B. Gewinnung des männlichen Geschlechtshormons.

T. F. Gallagher und F. C. Koch[2]) gewinnen das männliche Hormon aus dem Harn in folgender Weise: Der Harn wird mit Schwefelsäure so weit angesäuert, daß die Schwefelsäurekonzentration 1% beträgt; er wird filtriert und darauf einer kontinuierlichen Extraktion mit Benzol unterworfen. Der nach dem Abdampfen des Benzols zurückbleibende Rückstand wird mit Äthyläther aufgenommen und mit einer wäßrigen 10%igen Natronlauge ausgeschüttelt. Auf diese Weise werden etwa 90% der festen Bestandteile beseitigt. Der Äther wird getrocknet, eingedampft

[1]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **237**, 57 (1935). — [2]) Endocrinology **18**, 107 (1934).

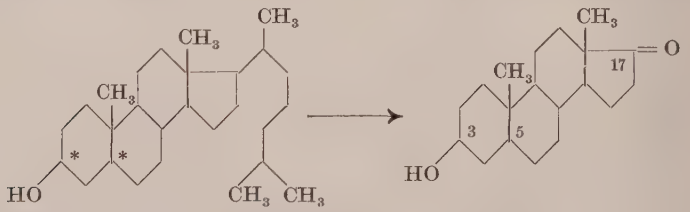
und der zurückbleibende Rückstand einer Hochvakuumdestillation unterworfen. Durch Umkrystallisieren aus Äthyl- und Methylalkohol, sowie aus Tetrachlorkohlenstoff erhält man ein hochwirksames Produkt, von dem bereits 0,1 *mg* zur Anregung des Kammwachstums genügt.

C. Isolierung des männlichen Geschlechtshormons aus Stierhoden nach T. F. Gallagher und F. C. Koch[1]).

Die frisch gefrorenen Stierhoden werden fein zerkleinert und mit dem vierfachen Volumen 95%igen Alkohols bei Zimmertemperatur extrahiert. Die alkoholischen Auszüge werden eingeengt und darauf mit Benzol ausgeschüttelt. Auch das Benzol wird im Vakuum abgedampft, der Rückstand mit Aceton aufgenommen und die Acetonlösung einige Stunden bei — 10° C stehen gelassen. Vom entstandenen Niederschlag wird abfiltriert, das Aceton verjagt, worauf man eine zwar verunreinigte, aber bereits wirksame Masse bekommt. Zwecks weiterer Reinigung wird der Rückstand in 70%igem Alkohol aufgelöst und mit Hexan geschüttelt, wodurch ein großer Teil der Fremdstoffe vom Hexan aufgenommen wird. Die alkoholische Schicht wird eingedampft, der ölige Rückstand in Äther aufgelöst und mit einer wäßrigen 10%igen Natronlauge geschüttelt. Der größte Teil der wirksamen Stoffe bleibt im Äther zurück. Der Äther wird abgedampft, der Rückstand wieder in 70%igem Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung nochmals in gleicher Weise behandelt. 10 γ der so gereinigten Substanzen entsprachen 1 K. E.

D. Synthese des Androsterons.

Dank den Arbeiten von L. Ruzicka und seinen Mitarbeitern[2]) ist das Androsteron auch synthetisch zugänglich geworden. Als Ausgangsmaterial dienen Acetate hydrierter Sterine. Diese werden mit Chromsäure oxydiert, wobei die Seitenkette abgebaut und durch „O" ersetzt wird. Nach der Abspaltung der Acetatgruppen gelangt man zum Oxyketon, Androsteron.



Cholestanol (Dihydro-Cholesterin). Androsteron.

Die weiteren Arbeiten zur Aufklärung der chemischen Beschaffenheit und zur Abtrennung der einzelnen Vertreter der männlichen Geschlechtshormone sind noch im Gang (Butenandt, Ruzicka, Koch u. a.).

I. Abelin.

[1]) Endocrinology **18**, 107 (1934). — [2]) Helv. Chimica Acta **17**, 1389 (1934); **18**, 1478, 1483, 1487 (1935). Naturwissenschaften **23**, 44 (1935).

Qualitative Mikroanalyse durch Elektrolyse und Spektrographie. Fällungen an der Quecksilberelektrode.

Von

A. Schleicher und Lore Laurs.

[Eingegangen am 11. Januar 1937.]

Im folgenden teilen wir die Fortsetzung von Versuchen mit, über welche der erstere von uns zusammen mit J. Clermont und Nora Kaiser[1]) schon an anderer Stelle berichtet hat.

Dort war gezeigt worden, daß man eine große Zahl von Metallen teils aus saurer, teils aus ammoniakalischer Lösung elektrolytisch fällen und dann spektrographisch feststellen kann.

In Fortführung dieser Versuche haben wir für den Nachweis der Erdalkalien und Alkalien die Quecksilberelektrode benutzt, wie sie H. Paweck[2]) für makroanalytische Zwecke zuerst verwendet hat. An ihr bilden die genannten Elemente Amalgame, die dann im Bogen verdampft werden können.

Die Apparatur.

Die verwendete Apparatur bestand für den elektrolytischen Teil wieder aus einem an den Stromkreis weniger Akkumulatorenzellen angeschlossenen Messingring, welcher auf drei Kontaktstiften aus Platin den Platintiegeldeckel trug, und einem in die optische Achse des Spektrographen justierten Kupferdraht, dessen Spitze verquickt war[3]).

Um die bei der spektrographischen Aufnahme auftretenden schädlichen Dämpfe von Quecksilber zu beseitigen, wurde nach Ersatz des Tiegeldeckels durch die ebenfalls aus einem Kupferdraht bestehende Gegenelektrode ein kleines Gasabzugsrohr herangeführt, welches Einschnitte enthielt, so daß der Funke im Innern des Rohrs brannte. Eine kräftige Wasserstrahlpumpe zog die gebildeten Dämpfe ab, ohne — wie wir ausdrücklich feststellten — die Intensität der Linien merklich zu beeinflussen.

---

[1]) Ztschrft. f. Elektrochem. **39**, 2 (1933); vergl. diese Ztschrft. **96**, 428 (1934). — [2]) Ztschrft. f. Elektrochem. **5**, 221 (1898); siehe auch H. Paweck und E. Walther, diese Ztschrft. **64**, 89 (1924). — [3]) A. Schleicher, diese Ztschrft. **101**, 241 (1935).

Die Abbildung 25 zeigt diese Vorrichtung an dem neuen, von A. Schleicher und Nora Kaiser[1]) beschriebenen Stativ für den Abreißbogen.

Die Verquickung erfolgte in obiger Anordnung aus 0,1 *ccm* salpetersaurer Quecksilberchloridlösung — enthaltend 6,7 *g* $HgCl_2$ im Liter — unter Zusatz einiger Körnchen Hydrazinhydrochlorid mit 50 bis 60 mAmp. bei 2,5—3 V Spannung in etwa 30 Minuten. Dabei werden etwa 500 γ Hg gefällt, die zur Bildung der Alkali- und Erdalkaliamalgame genügen.

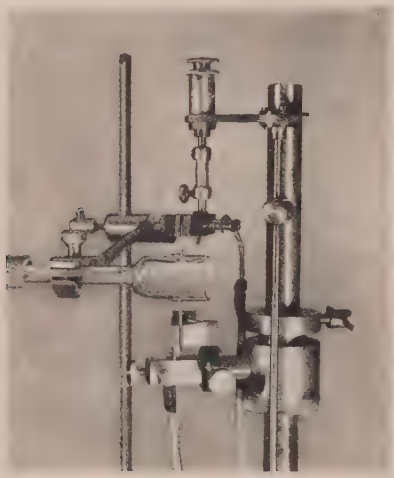


Abb. 25.

Für den spektrographischen Teil stand ein Spektrograph für Chemiker (9 × 12 *cm* von Zeiss) zur Verfügung mit einem Wellenlängenbereich von 3700—7300 ÅE. Die Spaltbreite betrug 0,5 *mm*, der Funke wurde zumeist unscharf abgebildet, abgefunkt wurde mit etwa 1—1,5 Amp. Batteriegleichstrom von etwa 70 V Spannung während 30 Minuten.

Die Versuche.

1. Die anodischen Vorgänge.

Die Bildung der Amalgame und ihre Erhaltung für die spektrographische Aufnahme ist natürlich unter den geschilderten apparativen Verhältnissen nur dann möglich, wenn dabei anodisch frei werdendes Halogen, bezw. Sauerstoff, gebunden wird. Die bekannten Makromethoden der Elektroanalyse bedienen sich hierzu des Silbers, das schwerlösliche Silberhalogenide, bezw. Oxyde bildet und infolgedessen das in äquivalenter Menge frei werdende Metalloid in dem Maße bindet als das zugehörige Alkali- oder Erdalkalimetall kathodisch abgeschieden wird.

a) Silber als Depolarisator.

Zu unseren Versuchen bedienten wir uns zunächst des oben erwähnten Platintiegeldeckels, der aus cyankalischem Bad mit 0,01—0,015 *g* Ag bedeckt wurde[2]). Das gebildete Silberhalogenid muß im Wasserstoff-

[1]) Diese Ztschrft. **105**, 114 (1936). — [2]) A. Classen und H. Danneel, Quantitative Analyse durch Elektrolyse, 7. Aufl., S. 142 (1927).

strom bei 500—600° C regeneriert werden[1]), was jedoch für die Durchführung von Versuchsreihen zu lange dauert. Wir haben uns daher später eines dem Platintiegeldeckel nachgeformten Silberdeckels bedient und diesen nach jedem Gebrauch mechanisch gereinigt; dadurch wurde er allerdings mit der Zeit abgenutzt, er ließ sich aber mit geringen Kosten wieder erneuern.

b) Hydrazin als Depolarisator.

Entsprechend den schon früher von uns durchgeführten Versuchen haben wir auch mit Hydrazin als anodischem Depolarisator gearbeitet. Es zeigte sich jedoch, daß das salzsaure Salz die Wasserstoff-Ionen-Konzentration im Laufe der Elektrolyse derart erhöht, daß die kathodische Abscheidung der Alkalien verhindert wird und nur die des Wasserstoffs eintritt. Daher benutzten wir das im Handel erhältliche Hydrat und erzielten damit nicht nur die für die Abscheidung der Alkalien und Erdalkalien notwendige Alkalität des Bades, sondern auch die erwünschte depolarisierende Wirkung. Das Hydrazin ist zwar nicht stärker alkalisch als das Ammoniak, aber es ist durch seine Nichtflüchtigkeit im Bad beständiger. Bei seiner Anwendung konnte dann auch wieder der Platintiegeldeckel verwendet werden, doch zeigte das flüssige Hydrazinhydrat eine derart geringe Oberflächenspannung, daß keine geeignete Tropfenbildung auf dem Deckel erfolgte. So sahen wir uns genötigt, aus einem kleinen Stück Platinblech eine Kalotte von etwa 0,2 *ccm* Inhalt treiben zu lassen und diese als Gefäß zu verwenden.

2. Die kathodischen Vorgänge und ihre spektrographische Auswertung.

a) Silber als Depolarisator.

Die Abscheidung der Erdalkalien erfolgt aus 0,1 *ccm* der neutralen Salzlösung, enthaltend 0,1, 1, 10, bezw. 100 γ Metall als Chlorid, bezw. Bromid, mit 5,5 V und 60 mAmp. während 20—30 Minuten. Die Elektrolyse wird ohne Auswaschen unterbrochen. Wir haben uns durch besondere Versuche davon überzeugt, daß der an der Drahtspitze hängenbleibende Flüssigkeitstropfen keine spektrographisch erfaßbaren Metallmengen mehr enthält, daß somit die Elektrolyse praktisch beendet und das Auftreten der Linien nur auf die Bildung der Amalgame zurückzuführen ist. Das Auswaschen birgt im Gegenteil die Gefahr in sich, daß die leicht zersetzlichen Amalgame — insbesondere diejenigen der Alkalien — zerstört und somit der Erkennung entzogen werden.

Das gebildete Amalgam wird also unmittelbar abgefunkt. Hierbei zeigte sich folgendes: Geschieht dies mit kurzer Dauer des Funken-

[1]) Ch. A. Peters, Ztschrft. f. anorg. Chem. **74**, 127 (1912); vergl. diese Ztschrft. **56**, 325 (1917).

überganges, aber unter öfterer Wiederholung an ein und demselben Amalgam auf jeweils neuer Stelle der Photoplatte, so zeigt sich, daß die Intensität der auftretenden Quecksilberlinien schneller abnimmt als die der Erdalkalien. Es findet hier, wie auch schon von anderer Seite[1]) mit anderen Legierungen beobachtet worden ist, eine stufenweise Verdampfung statt.

Neben den Alkali- und den Quecksilber-Linien treten aber unter bestimmten Umständen auch Silberlinien auf, und zwar vorwiegend bei geringer Alkalikonzentration. Der Grund hierfür liegt darin, daß gegen Ende und nach Beendigung der Alkaliabscheidung auch Silber anodisch gelöst und dann kathodisch gefällt wird. Ihr Auftreten ist also ein Fingerzeig dafür, daß die Alkaliabscheidung beendet ist, bezw. war. Bei unseren Versuchen haben wir Ag 4212,02 ÅE bei 100 γ Erdalkali nicht mehr beobachtet. Eine Störung oder Koinzidenz brachte das Silber in die Untersuchung nicht hinein.

Für die einzelnen Metalle ergaben sich folgende Daten:

Barium kann bis 1 γ sicher, gegebenenfalls auch bis 0,1 γ an Ba 4934,09 ÅE nachgewiesen werden. Bei größeren Mengen wächst die Linienzahl stark an.

Strontium kann an Sr 4607,3 ÅE bis 1 γ nachgewiesen werden, während Sr 4077,7 mit der schwachen Hg-Bogenlinie 4077,8 koinzidiert und nur durch ihre Verstärkung bei höheren Sr-Konzentrationen für den Nachweis in Frage kommt. Sr 4215,5 koinzidiert mit der schwachen Linie Hg 2416,7 ÅE, so daß auch hier wieder die Intensität herangezogen werden muß. Im reinen Kupferamalgamspektrum fehlt diese Linie zumeist.

Calcium ließ sich bis 1 γ nur unsicher nachweisen. Diese geringe Empfindlichkeit — im wesentlichen bedingt durch den Spektrographen — hat den Vorteil, vor Täuschungen durch den Calciumgehalt des Luftstaubes zu bewahren. Wurden alle Lösungen wie auch die Elektroden frisch bereitet, so trat im Blindversuch keine einzige Ca-Linie auf. Ein Zusatz von 0,5 γ Ca bewirkte alsdann das Auftreten von Ca 3933,67 und 3968,48 ÅE. Ohne besondere Sorgfalt ist aber Ca mit 5 γ sicher zu erkennen. Bei 100 γ häufen sich die Ca-Linien stark an.

Der Nachweis aller drei Metalle nebeneinander ist nicht so empfindlich wie der Einzelnachweis.

Magnesium. Da dieses Metall unbeständige Amalgame bildet, wurde im Gegensatz zu den Fällungen von Ca, Ba und Sr mit höherer Spannung, etwa 7 V, gefällt. Man erhält kein glänzendes, sondern ein graues bis schwarzes Amalgam. Bei 10 und 100 γ treten die Linien: 3829,36; 3832,31; 5172,68 und 5183,60 ÅE auf.

[1]) V. M. Goldschmidt und Cl. Peters siehe Wa. und We. Gerlach, Die chemische Emissionsspektralanalyse, II. Teil, S. 47, 48 (1933).

Kalium. Die Klemmenspannung betrug 8 V, die Versuche waren aber vollständig vergeblich, da die möglichen Linien: 4044,16; 4047,22; 7664,94; 7699,01; 6911,3 und 6939,0 ÅE nicht ausgewertet werden konnten. Die ersten beiden der genannten Linien koinzidieren mit der starken Linie Hg 4046,56 zu einer Koinzidenz erster Art[1]). Die zweite Gruppe liegt außerhalb des Bereiches der Apparatur und das dritte Paar ließ sich trotz Verwendung von Spektralrot-Rapidplatten nicht erkennen. Agfa-Infrarotplatte 750 hart wurde nicht versucht.

Natrium. Bei 4—8 V Klemmenspannung läßt sich Natrium so weit fällen, daß 0,1 γ nachgewiesen werden kann. Zur Beobachtung werden verwendet: 5889,97 und 5895,93 ÅE und 5682,8 und 5688,3 ÅE.

Lithium, Caesium und Rubidium. Die Elektrolyse erfolgt bei 4—8 V Spannung, der Nachweis läßt sich bis 10 γ durchführen.

b) Hydrazin als anodischer Depolarisator.

Der alkalische Depolarisator, der in der gelieferten flüssigen Form tropfenweise mit etwa 3 Tropfen je 0,1 *ccm* dem Elektrolyten zugesetzt wurde, hat, wie bereits gesagt, die doppelte Aufgabe, anodisch gebildete Salzsäure und unterchlorige Säure zu neutralisieren und zu reduzieren. Das durch Aufblasen versuchsweise eingebrachte gasförmige Ammoniak genügt hier nicht.

Die Elektrolyse erfolgt in der bereits beschriebenen Kalotte und ist von starker Gasentwicklung begleitet. Nach etwa 10—15 Minuten findet unter starkem Stromanstieg ein schwammartiges Aufblähen des Quecksilbers statt; beim Herausheben der Elektrode fällt das Quecksilber wieder zum glatten, glänzenden Tropfen zusammen. Da Hydrazinhydrat in Stickstoff und Ammoniak zerfällt, kann die Bildung und Zersetzung von Ammoniumamalgamen zur Erklärung obiger Erscheinungen herangezogen werden. Die Spannung beträgt zweckmäßig nicht über 8 V, die Elektrolysendauer etwa 15 Minuten.

Hier waren auch die Versuche an Gemischen wechselnder Zusammensetzung von Ca, Ba, Sr und Na, Rb, Li und Cs erfolgreich. Da Cs 4555,3 mit Ba 4554,0 koinzidiert, konnte nur die schwächere Linie 4593,22 herangezogen werden; sie trat bei 100 γ Cs auf.

3. Versuche mit Amalgamen von Blei, Zink und Mangan.

Nicht um die Möglichkeiten der Verwendung von Metallamalgamen überhaupt zu erschöpfen[2]), sondern als Vorarbeiten zu obigen Versuchen wurde auch die spektrographische Erkennung von Blei und Zink einbezogen. Über die Bestimmung von Mangan an der Quecksilberelektrode

[1]) Wa. Gerlach und Else Riedl, Die chemische Emissionsspektralanalyse, III. Teil, S. 7 (1936). — [2]) Siehe dazu W. Böttger, „Elektroanalyse" (Physikalische Methoden der analytischen Chemie, II), S. 137 (1936).

lag bei Beginn unserer Arbeit eine Mitteilung von Victoria M. Zwenigorodskaja[1]) vor. Die Fällungen erfolgten wie oben aus 0,1 *ccm* auf dem Platintiegeldeckel bei 2—4 V aus schwach schwelfelsaurer, salzsaurer, essigsaurer, ammoniakalischer und alkalischer Lösung teils mit, teils ohne Zusatz von Hydrazinhydrochlorid oder -sulfat in der angegebenen Zeit von 15—30 Minuten.

Die Ergebnisse zeigen eine geringe Empfindlichkeit. Zink ließ sich bis zu 10 γ, Blei und Mangan bis zu 1 γ sicher nachweisen. Im Gegensatz zu den Versuchen von Zwenigorodskaja wurde das Auftreten von MnO_2 in keinem Fall beobachtet und die Abscheidung war mit Ausnahme eines einzigen Falles vollständig[2]). Dies dürfte auf die Unterschiede der hier und dort angewendeten Stromverhältnisse, Stoffmengen und Dauer der Elektrolyse zurückzuführen sein. Die Versuche zeigen, daß man die bei Makrofällungen geltenden Bedingungen auf die Mikrofällung nicht ohne weiteres übertragen darf.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß sich die Erdalkalien Ca, Ba und Sr, sowie Mg und die Alkalien Na, Li, Rb und Cs nach vorheriger elektrolytischer Abscheidung als Amalgame spektrographisch nachweisen lassen, und zwar bis zu 1, bezw. 10 γ. Der Nachweis des Kaliums auf dem gleichen Weg wird durch eine Koinzidenz erster Art behindert. Auch Zink, Blei und Mangan lassen sich auf der Quecksilberelektrode nachweisen.

Die für die Durchführung notwendige Apparatur und das Verfahren werden beschrieben.

Nachwort von A. Schleicher.

Hiermit ist jetzt im Prinzip der systematische Analysengang einer qualitativen Mikroanalyse durch Elektrolyse und Spektrographie gegeben.

Handelt es sich also, wie stets bei einem solchen, um die Untersuchung einer Salzlösung oder einer durch Aufschlußoperationen in Lösung gebrachten Substanz, so kann man diese zunächst in saurer und anschließend in ammoniakalischer Lösung elektrolysieren und spektrographieren. Dabei wird man im wesentlichen die Metalle der Kupfer- und der Eisengruppe, das sind die edleren und weniger edlen Metalle, erfassen. Ausscheidungen und Niederschläge, die sich bei der Änderung der Acidität ergeben, kann man auf dem Mikrofilter sammeln und, wie ich mit N. Brecht-Bergen[3]) gezeigt habe, im Hochfrequenzfunken verdampfen und spektrographieren. Hier werden auch die selteneren Elemente zu erkennen sein.

[1]) Diese Ztschrft. **100**, 267 (1935). — [2]) Siehe auch N. J. Chlopin, diese Ztschrft. **107**, 104 (1936). — [3]) Diese Ztschrft. **101**, 321 (1935); **103**, 198 (1935).

Den Rest der Fällung aus ammoniakalischer Lösung kann man auf dem Tiegeldeckel verdampfen und die gebildeten Ammoniumsalze vorsichtig abrauchen. Den nunmehr verbleibenden Rückstand der Alkalien und Erdalkalien wird man mit Wasser aufnehmen und, wie oben geschildert, elektrolytisch-spektrographisch erfassen.

Aachen, 28. Dezember 1936.

Die Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit von Kunststoffen.

Von

B. Wurzschmitt und **F. W. Kerckow.**

Mitteilung aus dem Untersuchungslaboratorium der I. G. Farbenindustrie Werk Ludwigshafen.

[Eingegangen am 30. Januar 1937.]

Die sich immer mehr einführende Verwendung von Kunststoffen zur Herstellung von technischen Artikeln und Bedarfsgegenständen machte es notwendig, genaue Kenntnis ihrer Wasserdurchlässigkeit zu gewinnen.

Zu ihrer Bestimmung war uns früher einmal ein Apparat empfohlen worden, dessen Konstruktion und Arbeitsweise hier kurz beschrieben sei:

Der Apparat besteht aus einer halbkugeligen Glasglocke von etwa 50 *mm* Durchmesser mit nach außen umgelegtem und abgeschliffenem Rand. Auf diesem Rand wird eine kreisförmige, aus dem zu prüfenden Kunststoff (in Filmform) geschnittene Scheibe mit einem wasserfesten Kitt aufgekittet. Gegenüber der Glockenöffnung läuft die Glockenwand in der Mitte in ein Rohr aus, an das sich mittels Schliffs und Hahns ein mit Phosphorpentoxyd beschicktes Wägeröhrchen anschließt. Die mit dem Film verschlossene Öffnung der Glocke wird in ein Gefäß mit Wasser getaucht, so daß sich der Film 1 *cm* unter der Wasseroberfläche befindet. Es herrscht auf diese Weise an der Außenseite des Films eine Wasserkonzentration von 1 *g/ccm*. An der Innenseite des Films soll, da der Innenraum der Glocke mit dem Phosphorpentoxyd in Verbindung steht, die Wasserkonzentration 0 *g/ccm* herrschen.

Letztere Bedingung wird aber durch den Bau des Gerätes keineswegs erreicht, da hierzu die Entfernung des Filmes von dem Phosphorpentoxyd viel zu groß und die Öffnung, mit der das Phosphorpentoxydrohr mit dem Innenraum der Glocke in Verbindung steht, viel zu eng ist. So stellten wir fest, daß beim Eintauchen der etwa 28 *qcm* großen Glockenöffnung direkt in Wasser (ohne dazwischen gekitteten Film) die Gewichtszunahme des Phosphorpentoxydröhrchens in 24 Stunden nur 27 *mg* betrug, während nach Literaturangaben die gleiche Wasseroberfläche in der gleichen Zeit etwa 5,4 *g* Wasser an trockene Luft abgibt.

Die Bedingung, an der Innenseite des Films eine Wasserkonzentration von 0 *g/ccm* aufrecht zu erhalten, ist also bei dieser Apparatur nicht erreicht. Sie läßt sich am zweckmäßigsten dadurch erfüllen, daß die an der Innenseite des Films infolge des diffundierenden Wassers auftretende feuchte Luft laufend mittels eines trockenen Luftstromes verdrängt wird. Zur Bestimmung des diffundierenden Wassers ist dann die verdrängte Luft lediglich durch U-Rohre zu leiten, die mit Phosphorpentoxyd gefüllt sind und deren Gewichtszunahme nach bestimmten Zeiten festgestellt wird.

Zu unseren Bestimmungen benutzten wir den in Abb. 26 in $^1/_3$ der natürlichen Größe skizzierten Apparat aus Messing. Zwischen dem unteren trichterförmigen Gefäß und dem oberen cylindrischen Gefäß wird der Film, mittels Gummiringen gedichtet, festgehalten. In den Cylinder werden 50 *ccm* Wasser gegeben, wodurch bei einem Durchmesser von 80 *mm* eine Wasserhöhe von 10 *mm* gegeben ist. Durch das trichterförmige Gefäß wird ein mittels Blasenzählers konstant gehaltener und mittels Phosphor-

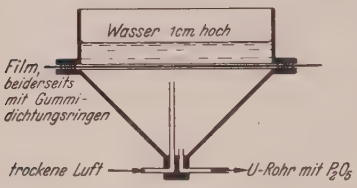


Abb. 26.

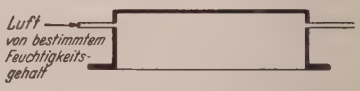


Abb. 27.

pentoxyds getrockneter Luftstrom geleitet, der nach seinem Austritt ein mit Phosphorpentoxyd gefülltes U-Röhrchen durchstreicht, das in bestimmten Zeitabschnitten gewogen wird. Den Luftstrom hielten wir auf einer Geschwindigkeit von etwa 1,15 *l* je Stunde, so daß damit das trichterförmige Gefäß einem etwa 18maligen Luftwechsel in der Stunde unterliegt.

Um auch die Diffusion des Wassers durch einen Kunststoff messen zu können, der nicht mit flüssigem Wasser, sondern mit feuchter Luft in Berührung steht, wurde die in Abb. 27 skizzierte cylindrische Messinghaube erstellt. Sie tritt an Stelle des in Abb. 26 skizzierten oberen cylindrischen Gefäßes und wird laufend von einem Luftstrom durchstrichen, der einen bestimmten Feuchtigkeitsgehalt aufweist. Im übrigen ist die Arbeitsweise dieselbe wie vorher.

Der Diffusionskoeffizient (K) gibt an, wie viel *g* Wasser in der Sekunde durch einen Würfel von 10 *mm* Kantenlänge des Kunststoffes hindurchtreten. Wenn also bedeuten:

w die durchgetretene Wassermenge in *g*/sek.,
d die Dicke des Films in *cm*,
F die Durchtrittsfläche in *qm*,

C den Konzentrationsunterschied beiderseits des Films in *g/ccm*, so ist:

$$K = \frac{W.d}{F.C}.$$

In den untersuchten Filmen fanden wir z. B. folgende Diffusionskoeffizienten:

Nr.	Dicke in *mm*	K
1	0,06	$0{,}47 \cdot 10^{-10}$
2	0,04	$0{,}21 \cdot 10^{-10}$
	0,02	$0{,}75 \cdot 10^{-10}$
3	0,85	$2{,}10 \cdot 10^{-10}$
	1,04	$3{,}40 \cdot 10^{-10}$
	1,00	$2{,}69 \cdot 10^{-10}$
4	0,73	$2{,}57 \cdot 10^{-10}$
	1,24	$3{,}41 \cdot 10^{-10}$
5	0,22	$0{,}84 \cdot 10^{-10}$
6	0,67	$1{,}03 \cdot 10^{-10}$

Aus dem Befund ist gleichzeitig die Fehlergrenze der Methode zu ersehen, so weit Parallelbestimmungen vorliegen. Hierbei ist allerdings zu bemerken, daß namentlich die dickeren Filme nicht an allen Stellen genau die gleiche Dicke aufwiesen. Wir bestimmten deshalb ihre Dicke an acht verschiedenen Stellen und legten dann der Berechnung das Mittel dieser acht Messungen zugrunde.

Analytische Bestimmung von Äthylenoxyd.

Von

F. W. Kerckow.

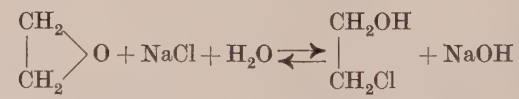
Mitteilung aus dem Untersuchungslaboratorium der I. G. Farbenindustrie Werk Ludwigshafen.

[Eingegangen am 30. Januar 1937.]

Während seiner Untersuchungen über Äthylenoxyd beobachtete W. Deckert[1]), daß dieses Gas von salzsaurer gesättigter Natriumchloridlösung aufgenommen wird, und erkannte als Ursache hiervon die Umwandlung des Äthylenoxyds in Äthylenchlorhydrin. Er stellte weiter fest, daß dieser Umsatz in natriumchloridfreier 0,1 n-Salzsäure nur zu etwa 8% erfolgt, daß er aber mit steigendem Natriumchloridgehalt der 0,1 n-Salzsäure ebenfalls steigt. Er folgerte hieraus, daß sich Äthylenoxyd

[1]) Diese Ztschrft. **82**, 297 (1930).

in erster Linie nicht mit der freien Salzsäure, sondern mit dem Natriumchlorid der Lösung in umkehrbarer Reaktion nach dem Schema:



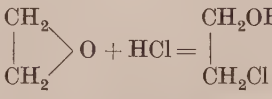
zu Äthylenchlorhydrin umsetze und daß diese Reaktion im Sinne der Äthylenchlorhydrinbildung nur in Gegenwart von freier Salzsäure quantitativ verlaufe.

Auf seine Beobachtungen gründete Deckert folgende maßanalytische Bestimmungsmethode für Äthylenoxyd:

Eine gewogene Menge der Äthylenoxydprobe wird mit überschüssiger, an Natriumchlorid gesättigter 0,1 n-Salzsäure geschüttelt und hierauf der Überschuß an freier Salzsäure zurücktitriert. Führte er diese Methode bei Zimmertemperatur aus, so fand er nur etwa 75% des eingesetzten Äthylenoxyds wieder; erhöhte er aber die Reaktionstemperatur auf 60—70°, so erhielt er etwas über 100% liegende Werte (Mittel 101,7%).

Schließlich fand Deckert noch, daß die saure Reagenslösung an Stelle von Natriumchlorid bei gleicher Wirksamkeit auch andere Salze, wie Kaliumchlorid, Ammoniumchlorid und Magnesiumchlorid enthalten könne, daß sich aber Kaliumnitrat und Natriumsulfat hierfür nicht eignen.

Die Nachprüfung der Deckertschen Vorschrift durch O. F. Lubatti[1]) ergab, daß nach der Originalvorschrift nur etwa 90% des eingesetzten Äthylenoxyds wiederzufinden sind und daß dieser Grenzwert bereits bei Zimmertemperatur erhalten wird, daß also die Erhöhung der Reaktionstemperatur keine Erhöhung des Umsatzes zur Folge hat. Lubatti stellte ferner fest, daß mit steigender Salzkonzentration der Reagenslösung der erhaltene Grenzwert immer höher wird und daß der Umsatz quantitativ ist, wenn 100 *ccm* der Reagenslösung 30 *g* Chlor in Gestalt eines Metallchlorids enthalten. Aus seinen Versuchen zieht Lubatti den Schluß, daß entgegen der Deckertschen Annahme, Äthylenoxyd sich unmittelbar mit der freien Salzsäure der Reagenslösung nach dem Schema:



zu Äthylenchlorhydrin verbinde und daß der Salzgehalt zur Bindung des Wassers der Lösung nötig sei, um neben dieser Hauptreaktion nicht eine Hydrolyse des Äthylenoxyds aufkommen zu lassen.

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **51**, 361 T (1932); vergl diese Ztschrft. **96**, 461 (1934); Journ. Soc. Chem. Ind. **54**, 424 T (1935).

Lubatti prüfte in seinen zahlreichen Versuchen zur maßanalytischen Bestimmung von Äthylenoxyd eine ganze Reihe von Salzen als Bestandteile der 0,1 n- (oder auch schwächeren) Salzsäure, bezw. Schwefelsäure durch und fand schließlich im Magnesiumbromid hierfür das geeignete Salz, indem er feststellte, daß mit überschüssiger 0,1 n-Salzsäure oder Schwefelsäure, die in 100 *ccm* der Lösung 49—53 *g* $MgBr_2$ enthält, ein restloser Umsatz des Äthylenoxyds zu erzielen ist.

Um für Vergasungszwecke quantitative Äthylenoxydbestimmungen auch in behelfsmäßigen Laboratorien ausführen zu können, in denen Kühlmittel nicht zur Verfügung stehen, entwickelte W. B. Brown[1]) einen besonderen Einwägeapparat für Äthylenoxyd, der sowohl den Gebrauch eines Kältemittels als auch ein Einschmelzen der Einwage unnötig macht. Sein Einwägeapparat bedingt aber wesentlich größere Einwagen, als sie nach den vorher beschriebenen Methoden benutzt wurden, nämlich etwa 3 *g*, weshalb Brown eine Reagenslösung verwendet, die in bezug auf die Salzsäurekonzentration normal ist und die mit Magnesiumchlorid gesättigt ist. Da mit dieser Lösung ein Umsatz des Äthylenoxyds von 99,3% erreicht wird, korrigiert er das Titrationsergebnis durch Vervielfachung mit 1,007.

Die Verwendung größerer Einwagen und die Titration mit n-Lösungen erscheint zur Untersuchung des Äthylenoxyds für technische Zwecke besonders geeignet. Für ausreichend ausgestattete Laboratorien ist hierzu der viele Einwagen nacheinander gestattende, besondere Einwägeapparat Browns zweifellos nicht erforderlich, sondern die Einwage in zugeschmolzenen Glaskügelchen zweckmäßiger.

Es wurde nun festgestellt, daß zur Herstellung der von Brown vorgeschlagenen, mit Magnesiumchlorid gesättigten n-Salzsäure nur „Magnesiumchlorid zur Analyse“ (Merck) geeignet ist, weil die übrigen Magnesiumchloridsorten oft in der Reagenslösung mit der Salzsäure freies Chlor entwickeln, also offenbar geringe Mengen Chlorat oder dergl. enthalten. Da nun Magnesiumchlorid zur Analyse ziemlich kostspielig ist und die Methode größere Mengen davon erfordert, lag es nahe, nach einem wohlfeileren und möglichst noch leichter löslichen Chlorid zu suchen. Ein solches wurde im Calciumchlorid gefunden. Es entwickelt in der Reagenslösung mit der freien Salzsäure auch als billige „purum-Ware“ kein Chlor, enthält also offenbar keine oxydierend wirkenden Salze. Es ist noch leichter löslich als Magnesiumchlorid, indem seine gesättigte wäßrige Lösung im Liter 5,50 Mole des Salzes enthält, während die gesättigte wäßrige Magnesiumchloridlösung nur 4,93 Mole im Liter enthält. Auf Grund der Arbeiten Lubattis ist hiernach zu erwarten, daß der Äthylenoxydumsatz in der mit Calciumchlorid gesättigten n-Salzsäure

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 55, 321 T (1936).

noch vollständiger sein wird, als in der mit Magnesiumchlorid gesättigten n-Salzsäure, welche Erwartung auch tatsächlich durch die Versuche erfüllt wurde. Überdies fällt bei der Rücktitration der Reagenslösung mit n-Natronlauge der Umschlagspunkt von Phenolphthalein in der calciumchloridhaltigen Lösung noch etwas schärfer aus, als in der magnesiumchloridhaltigen Lösung, so daß alles dafür spricht, von Calciumchlorid statt Magnesiumchlorid Gebrauch zu machen.

Sowohl die mit Magnesiumchlorid als auch die mit Calciumchlorid gesättigte n-Salzsäure raucht ähnlich einer stärkeren Salzsäure schwach an der Luft. Der damit verbundene geringe Verlust an Säuredämpfen würde besonders nach dem notwendigen kräftigen Schütteln der Reagenslösung mit der Äthylenoxydeinwage zum Ausdruck kommen und würde die Rücktitration zu niedrig und damit den Gehalt an Äthylenoxyd zu hoch ausfallen lassen. Um dies zu vermeiden, muß die Methode vorsehen, daß im geschlossenen Gefäß geschüttelt und nach erfolgter Reaktion die Reagenslösung noch im geschlossenen Raum verdünnt wird, so daß die Säurenebel wieder absorbiert sind, ehe das Gefäß zwecks Rücktitration geöffnet wird. Aus dem gleichen Grund ist auch ein Abmessen der Reagenslösung durch Hochsaugen in der Pipette unangebracht; zweckmäßiger ist es, die Abmessung in einer automatischen Pipette vorzunehmen, die sich unter dem eigenen Druck der Flüssigkeit füllt.

Unter Berücksichtigung dieser Umstände ergibt sich folgende Methode:

Herstellung der Reagenslösung: 1205 *g* krystallisiertes Calciumchlorid ($CaCl_2 . 6 H_2O$) werden mit 200 *ccm* Wasser bei schwacher Wärme gelöst und mit 110 *ccm* 10 n-Salzsäure (D 1,16) gemischt, worauf die auf Zimmertemperatur abgekühlte Lösung von etwa ausgeschiedenen Calciumchloridkrystallen in die Vorratsflasche abgegossen wird, die mit der automatischen Pipette ausschließlich durch Glasrohre in Verbindung steht.

Die Wirkungsweise der automatischen Pipette geht aus der Abb. 28 (S. 253) hervor. Zum erstmaligen Füllen der Pipette wird die Gummiverbindung zwischen Rohr L und der Pipette gelöst, der Hahn D auf Verbindung von Heberrohr H und Pipette gestellt und in das Rohr L Luft eingeblasen. Hierdurch entsteht in der Vorratsflasche V ein geringer Überdruck, der die Reagenslösung durch das Heberrohr H in die Pipette treibt, worauf dann weiterhin die Pipette selbsttätig arbeitet. Zunächst wird Hahn D geschlossen und die Schlauchverbindung zwischen Rohr L und der Pipette wieder hergestellt. Durch entsprechende Drehung des Hahnes D wird die Pipette teilweise mit Reagenslösung beschickt und durch eine weitere Drehung des Hahnes D von der Pipette aus das Ausflußrohr A luftblasenfrei gefüllt. Jetzt wird durch Drehung des Hahnes D die Pipette völlig mit Reagenslösung gefüllt, bis diese eben aus der oberen

gebogenen Capillare ausfließt; somit ist die Pipette zur Entnahme der ersten abgemessenen Menge Reagenslösung bereit. Hahn E wird geöffnet, Hahn D auf Verbindung zwischen Pipette und Ausflußrohr A gestellt und aus letzterem die Reagenslösung entnommen. Hahn E wird geschlossen, Hahn D auf Verbindung zwischen Heberrohr H und Pipette gestellt und so die neue Füllung in die Pipette gebracht, worauf dann die Entnahme wie oben beschrieben erfolgt. Hahn C dient lediglich zur gelegentlichen Entfernung der aus der Capillare jeweils beim Füllen der Pipette ausgetretenen geringen Flüssigkeitsmengen und bleibt im übrigen dauernd geschlossen.

Der Inhalt der Pipette wird auf 100 *ccm* bemessen, die aber natürlich nicht genau eingehalten zu sein brauchen, da die Ausflußmenge im Blindversuch titriert und so deren Wirkungswert bestimmt wird.

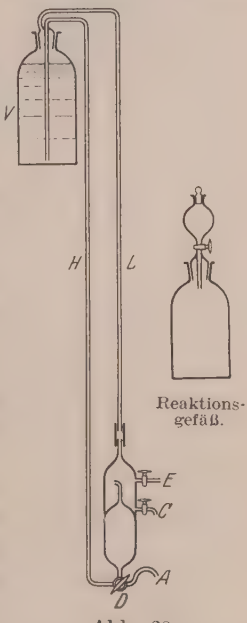


Abb. 28.
Automatische Pipette von etwa 100 *ccm* Inhalt zur Abmessung der Reagenslösung.

Ausführung der Methode: 2,5—3 *g* der Äthylenoxydprobe werden, in Glaskügelchen eingeschmolzen, abgewogen. Als Einschmelzgefäß eignet sich hierzu ein entsprechend ausgezogenes Reagensglas von etwa 1 *cm* lichter Weite. Das Kügelchen mit der Einwage wird vorsichtig in eine leere 1 *l*-Flasche gegeben, die mittels Schliffs einen Tropftrichter trägt (Abb. 28). Die Flasche wird bei aufgesetztem Tropftrichter mäßig evakuiert, indem der Hals des Tropftrichters kurze Zeit mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden wird. Hierauf wird der Tropftrichter aus der automatischen Pipette mit der Reagenslösung beschickt, wobei man diese an der Gefäßwandung entlang laufen läßt. Die Reagenslösung wird durch Öffnen des Tropftrichterhahnes in die Flasche bis auf einen kleinen Teil eingesaugt und der im Scheidetrichter verbliebene Teil der Reagenslösung mit etwas Wasser verdünnt, worauf der Tropftrichter mit dem Glasstopfen verschlossen und das Ganze etwa 3 min lang kräftig geschüttelt wird. Unter Nachspülen des Tropftrichters werden jetzt nach und nach 200 *ccm* Wasser in die Flasche eingesaugt; ihr Inhalt wird nochmals kurz und kräftig geschüttelt und nach Abnahme des Tropftrichters und Abspülen desselben mit n-Natronlauge gegen Phenolphthalein zurücktitriert.

Zur Titerstellung der Reagenslösung wird der gleiche Versuch ohne Anwendung einer Äthylenoxydeinwage durchgeführt. Der Unterschied

der in Blind- und Hauptversuch verbrauchten *ccm* n-Natronlauge gibt, mit 0,04403 vervielfacht, die in der Einwage enthaltenen *g* Äthylenoxyd an.

Nach der beschriebenen Methode wurden zwei verschiedene Proben technisches Äthylenoxyd nebeneinander unter Verwendung einerseits der von Brown empfohlenen, mit Magnesiumchlorid gesättigten n-Salzsäure und andererseits der mit Calciumchlorid gesättigten n-Salzsäure untersucht.

Die hierbei mit der salzsauren Magnesiumchloridlösung erhaltenen Werte wurden nach Browns Angabe durch Multiplikation mit 1,007 korrigiert, während die mit der salzsauren Calciumchloridlösung gefundenen Werte ohne jegliche Korrektur belassen wurden. Es wurden so folgende Äthylenoxydgehalte gefunden:

Mit Reagenslösung: n-Salzsäure, gesättigt mit		
	$MgCl_2$ %	$CaCl_2$ %
Äthylenoxydprobe A	98,2	98,4
	98,3	98,6
	98,3	98,6
	98,5	98,7
	98,5	98,8
	98,7	98,9
	Mittel: 98,5	98,7
Äthylenoxydprobe B	95,4	95,5
	95,5	95,7
	95,7	95,8
	95,8	95,8
	96,1	96,1
	Mittel: 95,7	95,8

Die Gegenüberstellung zeigt, daß die mit der an Chlorcalcium gesättigten Reagenslösung ohne jede Korrektur erhaltenen Werte mit den nach Methode Brown erhaltenen und nach seiner Angabe korrigierten Werten praktisch übereinstimmen, daß also in der molar höheren Konzentration der Chlorcalciumlösung ein praktisch vollständiger Umsatz des Äthylenoxyds zu Äthylenchlorhydrin erfolgt.

In dem beschriebenen Verfahren ist damit eine maßanalytische Methode gegeben, die mit billigen Reagenzien die quantitative Bestimmung des Äthylenoxyds ermöglicht.

Zur titrimetrischen Bestimmung kleinster Brommengen bei Gegenwart von Chloriden.

Von

Dr. phil. nat. **Helmut Doering.**

Mitteilung aus der Universitäts-Kinderklinik Freiburg i. Br.
(Leiter: Prof. Dr. C. Noeggerath.)

[Eingegangen am 1. Februar 1937.]

Die Bestimmung kleinster Jodmengen wird heute hauptsächlich nach dem Verfahren von L. W. Winkler[1]) vorgenommen. Hierbei wird das Jod-Ion durch Oxydation mit Chlorwasser in Jodat übergeführt, das überschüssige Chlorwasser durch Verkochen entfernt und das Jodat durch Umsetzung mit Jodid gemäß der Reaktion:

$$JO_3' + 5\,J' + 6\,H^{\cdot} = 3\,J_2 + 3\,H_2O \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

in elementares Jod übergeführt. Da somit die sechsfache Menge des ursprünglich in der Analysenlösung vorhandenen Jods zur Titration mit Thiosulfat gelangt, kann man mit dieser Methode noch ganz geringe Jodmengen sehr genau bestimmen.

Versucht man auf analoge Weise kleinste Brommengen quantitativ zu erfassen, so stößt man auf Schwierigkeiten, weil die Überführung des Bromid-Ions in Bromat sich nicht so leicht vollzieht, wie die entsprechende Oxydation von Jod-Ion zu Jodat. Bromide lassen sich zwar ohne weiteres mittels Chlorwassers zu elementarem Brom oxydieren, die weitere Oxydation von Brom zu Bromsäure jedoch nach der Gleichung:

$$Br_2 + 5\,Cl_2 + 6\,H_2O \rightleftarrows 2\,HBrO_3 + 10\,HCl \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

gelingt nicht, da bei der für die Umsetzung erforderlichen erhöhten Temperatur das Reduktionsprodukt der unterchlorigen Säure, bezw. des Chlors, die Salzsäure, auf die gebildete Bromsäure reduzierend einwirkt. Man muß daher, um die Reaktion (2) völlig im Sinne von links nach rechts verlaufen zu lassen, oder — was dasselbe ist — eine quantitative Oxydation von Bromid zu Bromat durchzuführen, die die Gegenreaktion hervorrufende und dadurch störende freie Salzsäure aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernen.

J. H. van der Meulen[2]) oxydiert kleine Brommengen zu Bromat dadurch, daß er in seinen Bromidlösungen aus dem zugesetzten Hypochlorit die unterchlorige Säure mit Kohlensäure oder Borsäure (10 *ccm* gesättigte Lösung) in Freiheit setzt und das Reaktionsgemisch kurze Zeit auf 80—90° erwärmt. Damit die Reaktion quantitativ vor sich geht, ist ein reichlicher Zusatz von Kochsalz (25 *ccm* einer gesättigten Lösung)

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **28**, 494 (1915); vergl. diese Ztschrft. **61**, 73 (1922). — [2]) Chem. Weekbl. **28**, 82 (1931); vergl. diese Ztschrft. **91**, 46 (1933).

unbedingt erforderlich. Diese Methode von van der Meulen ist nach meiner Auffassung in unnötiger Weise umständlich.

Man erreicht denselben Zweck auf einfachere Art und Weise, ganz ohne Kochsalzzusatz und mit viel geringeren Reagensmengen dadurch, daß man zu der Bromidlösung außer Chlorwasser, bezw. einer schwach angesäuerten Hypochloritlösung, etwas Calciumcarbonat hinzusetzt und die Lösung 5 min lang in schwachem Sieden hält. Die störende freie Salzsäure wird in dem Maße, wie sie sich bildet, immer wieder durch Calciumcarbonat neutralisiert, und die durch die Gleichung (2) veranschaulichte Reaktion verläuft quantitativ im Sinne der Bromatbildung. Ebenso gehen die Bromsäure und die gleichfalls entstehende Chlorsäure in die entsprechenden Calciumsalze über. Frei allein bleibt die unterchlorige Säure, die ungefähr 10mal schwächer ist als Kohlensäure und daher Carbonate nicht zersetzen kann.

Zur Beseitigung der überschüssigen unterchlorigen Säure wählte ich als Reduktionsmittel Na-Formiat, das auch schon von van der Meulen für diesen Zweck benutzt worden ist. Das Bromat wird in der bekannten Weise jodometrisch bestimmt. Die bei der Oxydation gebildete Chlorsäure stört hierbei nicht, da sie in verdünnten Lösungen und bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einfluß auf Jodid ist.

Tabelle I.

Die Bestimmung von Brommengen unter 1 *mg* (1000 γ).

Angewendete Menge Br′	Verbrauch an 0,002 n-Thiosulfatlösung nach Abzug des Blindwertes	Gefundene Menge Br′
γ	*ccm*	γ
10,0	0,39	10,4
20,0	0,74	19,7
26,6	1,03	27,4
33,3	1,26	33,6
39,9	1,49	39,7
53,3	2,00	53,3
59,9	2,24	59,7
66,6	2,49	66,3
133,2	4,96	132,1
166,5	6,27	167,0
333,0	12,45	331,7
666,0	24,80	660,7

Verfahren.

Die Bestimmung der oben angeführten Brommengen wird in einem Jenaer 50 *ccm*-Erlenmeyerkolben in ungefähr 20 *ccm* Wasser auf

folgende Weise vorgenommen: Zu jeder Lösung werden 2,0 *ccm* einer etwa n-Hypochloritlösung[1]), 4 Tropfen einer 2 n-Salzsäure und so viel Calciumcarbonat hinzugegeben, daß die Flüssigkeit milchig getrübt zurückbleibt. Darauf wird die Lösung 5 min lang in schwachem Sieden gehalten und dann tropfenweise (Vorsicht! starke CO_2-Entwicklung!) 1 *ccm* einer 20%igen Na-Formiatlösung hinzugegeben. Nach weiterem 5 min langem Sieden wird das Kölbchen unter der Wasserleitung gut abgekühlt, die Lösung mit 2—3 *ccm* einer 2 n-Salszäure angesäuert und mit einigen Körnchen Kaliumjodid und 1 Tropfen 10%iger Ammoniummolybdatlösung als Katalysator[2]) versetzt. Man gibt darauf aus einer Mikrobürette 0,002 n-Thiosulfatlösung hinzu, bis die Gelbfärbung am Verschwinden ist, fügt jetzt 1 Tropfen frischer Stärkelösung hinzu und titriert bis zum Verschwinden der Blaufärbung. Die Dauer einer derartigen Bestimmung beträgt 20 min.

Analysen von größeren Mengen als 1 *mg* sind in der folgenden Tab. II angeführt.

Tabelle II.

Die Bestimmung von Brommengen über 1 *mg*.

Angewendete Menge Br′ *mg*	Verbrauch an n-Hypochloritlösung *ccm*	Verbrauch an 0,1 n-Thiosulfatlösung *ccm*	Gefundene Menge Br′ *mg*
6,7	5	5,0	6,7
13,3	5	10,0	13,3
20,0	10	15,0	20,0
26,6	10	20,0	26,6
33,3	10	24,9	33,2
40,0	10	29,95	39,9
53,3	15	39,9	53,1

Entsprechend der größeren Menge Hypochloritlösung, die zur Oxydation der größeren Brommengen erforderlich ist, verbraucht man auch mehr von den anderen Reagenzien. Man achtet darauf, daß Calciumcarbonat immer im Überschuß vorhanden ist, und gibt nötigenfalls noch $CaCO_3$ zu der Lösung hinzu, wenn diese klar werden sollte. Für 5 *ccm* der

[1]) Auf die einfachste Art stellt man sich eine gut haltbare etwa n-Hypochloritlösung dadurch her, daß man 30 *g* Chlorkalk (D A B VI, Merck) in einer braunen Pulverflasche mit 200 *ccm* Wasser schüttelt, stehen läßt, die Lösung nach dem Absetzen des Niederschlages durch ein großes Faltenfilter in eine braune Flasche filtriert und nötigenfalls noch mit etwas Wasser verdünnt. Da jede Hypochloritlösung Spuren von Brom enthält, muß ihr Blindwert bestimmt werden. Er betrug bei meiner Lösung für 2,0 *ccm* 3,7 *γ* Brom = 0,14 *ccm* 0,002 n-Thiosulfatlösung. — [2]) I. M. Kolthoff, diese Ztschrft. **60**, 348 (1921).

Hypochloritlösung nimmt man nicht weniger als 1 *ccm* der 20%igen Na-Formiatlösung. Den Katalysator, das Ammoniummolybdat, läßt man hier fort und säuert dafür stärker mit Salzsäure (8 *ccm*) an. Auch das Kaliumjodid gibt man in großem Überschuß hinzu. Der Fehler ist bei diesen Analysen nie größer als 0,1 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung.

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode beschrieben, die eine sehr genaue Bestimmung kleinster Brommengen bei Gegenwart von Chloriden gestattet. Das Brom wird mit Chlorwasser, bezw. mit einer schwach angesäuerten Hypochloritlösung unter Zusatz von Calciumcarbonat zu Bromsäure oxydiert und letztere nach Beseitigung der überschüssigen unterchlorigen Säure jodometrisch bestimmt.

Chromatometrische Bestimmung von telluriger Säure in salzsaurer Lösung. Bestimmung von antimoniger oder arseniger neben telluriger Säure.

Von

R. Lang und **E. Faude.**

[Eingegangen am 9. Januar 1937.]

Die Bestimmung von antimoniger oder arseniger neben telluriger Säure hat Bedeutung für die Analyse von Erzen, dann auch für Betriebe, die Tellur aufarbeiten. Es geht z. B. beim Rösten von Tellurschlamm tellurige Säure mit arseniger und antimoniger Säure in die Flugkammern. Auch in antimonhaltigen Legierungen ist in neuerer Zeit Tellur anzutreffen[1]). Einfach durchzuführende maßanalytische Verfahren von entsprechender Selektivität sind daher gewiß erwünscht, zumal die Trennung des Tellurs von Antimon nicht gerade einfach ist[2]).

Unsere Versuche haben gezeigt, daß sich arsenige und antimonige Säure in salzsaurer Lösung neben telluriger Säure mit Jodat, Bromat oder CeIV-sulfat glatt titrieren lassen. Der naheliegende Gedanke, im Anschluß an eine solche Titration in der gleichen Probe auch tellurige Säure volumetrisch zu erfassen, stieß auf die Schwierigkeit, daß keine genaue Methode bekannt war, um tellurige Säure in salzsaurer und gegebenenfalls bromidhaltiger Lösung titrieren zu können. Im folgenden zeigen wir, daß diese Aufgabe durch Anwendung der Bichromatmethode

---

[1]) Vergl. W. J. Brown, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 428 (1934). E. Kröner, Chem. Ztg. **59**, 248 (1935). — [2]) Vergl. W. Muthmann und E. Schröder, Ztschrft. f. anorg. Chem. **14**, 432 (1898); vergl. diese Ztschrft. **37**, 588 (1898). O. E. Clauder, diese Ztschrft. **89**, 270 (1932). Siehe ferner W. J. Brown, a. a. O.

in Gegenwart von MnII- oder CeIII-salz sehr befriedigend gelöst werden kann.

Chromatometrische Bestimmung von telluriger Säure in salzsaurer Lösung.

Schon mehrere Autoren haben versucht, die Oxydation von telluriger Säure mit Bichromat in salzsaurer Lösung analytisch zu verwerten. Indessen verläuft diese Reaktion unter reichlicher Chlorentwicklung, weswegen bisher eine genaue Bestimmungsmethode auf diese Umsetzung nicht gegründet werden konnte. B. Brauner[1]), der als erster Bichromat gebrauchte, erhielt sehr schwankende Ergebnisse. L. Moser und R. Miksch[2]) vermeiden die Chlorentwicklung dadurch, daß sie die Oxydation mit Bichromat in neutraler Lösung bei Siedehitze vornehmen. V. Lenher und H. F. Wakefield[3]) beseitigen das in salzsaurer Lösung gebildete Chlor durch überschüssiges Ferrosulfat und titrieren schließlich mit Bichromat aus. Bei diesem Verfahren können aber Chlorverluste nicht vermieden werden. Alle genannten Autoren haben die Anschauung vertreten, daß die Entwicklung von Chlor der Einwirkung der entstandenen Tellursäure auf die Salzsäure zuzuschreiben sei. Diese Ansicht ist jetzt auf Grund unserer Untersuchungen nicht mehr aufrecht zu erhalten.

Wir haben nämlich durch Induktionsversuche[4]) nachgewiesen, daß die Ursache der Chlorbildung in der induzierten Oxydation von Cl'-Ion durch das System Chromsäure plus tellurige Säure zu suchen ist und daß die Chlorentwicklung nach dem Prinzip der Akzeptorverdrängung durch MnII- oder CeIII-salz verhindert werden kann. Läßt man auf eine salzsaure Lösung von einigen Gramm MnII-sulfat oder CeIII-nitrat tellurige Säure und Bichromat einwirken, dann findet keine merkliche Chlorbildung mehr statt und man erhält dementsprechend für Chlorid als Akzeptor das Induktionsverhältnis Null. Dagegen unterliegen MnII- oder CeIII-salz, die die weitaus rascher reagierenden Akzeptoren sind, der induzierten Oxydation, und zwar in einem Umfang, der durch das maximale Induktionsverhältnis 0,5 gegeben ist. Diese Zahl, welche aussagt, daß auf 1 Äquivalent tellurige Säure ½ Äquivalent des Akzeptors mitoxydiert wird, läßt den Schluß zu, daß sich die Oxydation der tellurigen Säure mit Bichromat in Gegenwart von MnII- oder CeIII-salz nach dem Schema

$$CrVI + TeIV = CrIV + TeVI \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$
$$CrIV + MnII = CrIII + MnIII \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$
$$\text{bezw. CeIII} \qquad \text{bezw. CeIV}$$

[1]) Monatsh. f. Chem. **11**, 526 (1890); vergl. diese Ztschrft. **30**, 707 (1891). — [2]) Monatsh. f. Chem. **44**, 349 (1923); vergl. diese Ztschrft. **66**, 246 (1925). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **45**, 1423 (1923); vergl. diese Ztschrft. **70**, 145 (1927). — [4]) Über diese Versuche wird in einem anderen Zusammenhange noch eingehend berichtet werden.

vollzieht. Dieser Mechanismus, der jegliche Chlorbildung ausschließt, liegt unserer chromatometrischen Methode zugrunde.

Im Prinzip wird die Methode so ausgeführt, daß man überschüssiges Bichromat bei einer Konzentration von 10—15 Vol.-% Schwefelsäure, die neben der Salzsäure vorhanden sein muß, auf tellurige Säure in Gegenwart von MnII-sulfat oder CeIII-nitrat einige Zeit (15 min genügen) einwirken läßt, worauf der Überschuß des Bichromats mitsamt dem entstandenen MnIII-, bezw. CeIV-salz ferrometrisch zurücktitriert wird. In rein salzsaurer Lösung ist die Oxydationsgeschwindigkeit zu gering. Zwecks Bemessung des Bichromatüberschusses ist zu berücksichtigen, daß bei dem Induktionsverhältnis 0,5 zur Oxydation von a Äquivalenten telluriger Säure $a + 0{,}5\,a = 1{,}5\,a$ Äquivalente Bichromat benötigt werden. Ein Überschuß von 10 *ccm* 0,1 n-Bichromatlösung über diesen Betrag ist dann hinreichend. Zweckmäßig oxydiert man bis 10 *ccm* 0,1 n-Tellurit- mit 25 *ccm* 0,1 n-Bichromatlösung und bis 25 *ccm* 0,1 n-Tellurit- mit 50 *ccm* 0,1 n-Bichromatlösung. Als Berechnungsgrundlage hat man nicht etwa die Vorgänge (1) und (2), sondern die Bruttogleichung

$$2\,\mathrm{CrVI} + 3\,\mathrm{TeIV} = 2\,\mathrm{CrIII} + 3\,\mathrm{TeVI} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

da ja das Mn- oder Ce-salz bei der Rücktitration wieder die ursprüngliche Wertigkeit annimmt.

Es ist nun zu unterscheiden, ob man in bromidfreier oder bromidhaltiger Lösung zu arbeiten hat.

Bestimmung in bromidfreier Lösung.

a) Es sind bis 64 mg Te IV zu bestimmen.

Man versetzt die Telluritlösung, die bis 20 *ccm* konzentrierte Salzsäure (D 1,19) enthalten kann, mit 10—15 *ccm* konz. Schwefelsäure und einer Lösung von 3 *g* Mangansulfat in wenig Wasser. Man verdünnt auf 100 *ccm*, kühlt auf Zimmertemperatur ab und pipettiert 25 *ccm* 0,1 n-Bichromatlösung ein. Nach 15 min titriert man mit 0,1 n-FeII-sulfatlösung unter Zusatz von 2 Tropfen einer 0,01 n-Ferroïnlösung[1]) als Indikator zurück. Der Farbumschlag erfolgt scharf von Gelblichgrün nach Braun.

b) Es sind bis 160 mg Te IV zu bestimmen.

Man versetzt mit 15 *ccm* konz. Schwefelsäure und verfährt weiter wie zuvor, mit dem Unterschied, daß man von der Bichromatlösung 50 *ccm* verwendet.

Hierzu wäre noch zu bemerken: Statt mit Ferroïn kann man auch mit Diphenylamin-o-carbonsäure[2]) indizieren. Gebraucht man einfaches

[1]) Die Beziehung Ferroïn wird nach dem Vorschlag von K. Gleu, diese Ztschrft. **95**, 305 (1933), als Abkürzung für den Ferro-o-Phenantrolin-Komplex gebraucht. — [2]) W. S. Syrokomsky und V. V. Stiepin, Journ. Americ. Chem. Soc. **58**, 928 (1936).

Diphenylamin als Indikator, dann muß man vor der Titration 5 *g* Metaphosphorsäure oder Alkalifluorid zufügen. Bei Anwendung von Orthophosphorsäure ist die Indikation mit Diphenylamin wegen der starken Acidität zu unscharf.

Das Verfahren wurde nur bis zu einem Gehalt von 20 Vol.-% konz. Salzsäure durchgearbeitet. Es ist anzunehmen, daß auch bei noch höheren Gehalten keine Chlorbildung stattfindet. Nachträgliche Chlorentwicklung infolge von längerer Einwirkung des MnIII-salzes auf stark konz. Salzsäure läßt sich durch Zusatz von Metaphosphorsäure verhindern.

Bestimmung in bromidhaltiger Lösung.

a) Es sind nicht über 24 mg Bromidbrom vorhanden.

Man versetzt die Probelösung, die nicht mehr als 64 *mg* TeIV enthalten soll, mit 10 *ccm* konz. Schwefelsäure, 5 *ccm* konz. Salzsäure, 3 *g* Mangansulfat, 5 *g* zuvor gelöster Metaphosphorsäure, verdünnt auf 100 *ccm* und kühlt auf Zimmertemperatur ab. Sodann pipettiert man 25 *ccm* 0,1 n-Bichromatlösung ein. Nach 15 min verdünnt man auf 500—600 *ccm*, fügt 3 Tropfen (= 0,1 *ccm*) Diphenylaminlösung [1 *g* $(C_6H_5)_2NH$, in 100 *ccm* sirupöser Phosphorsäure gelöst] hinzu und titriert mit 0,1 n-FeII-sulfatlösung. Indikatorkorrektur — + 0,07 *ccm* 0,1 n-FeII-lösung.

b) Es sind nicht über 80 mg Bromidbrom vorhanden.

Man versetzt die Probelösung, die nicht mehr als 64 *mg* TeIV enthalten soll, mit 10 *ccm* konz. Schwefelsäure, 5 *ccm* konz. Salzsäure, 3 *g* reinem CeIII-nitrat, das zuvor in wenig Wasser gelöst worden ist, und soviel einer konz. Lösung von Metaphosphorsäure[1]), daß der ausfallende Niederschlag sich wieder löst, verdünnt auf 100 *ccm* und kühlt auf Zimmertemperatur ab. Sodann oxydiert und titriert man wie bei a).

Zur Erläuterung sei bemerkt:

Bei Anwesenheit von Bromid hat man fünf Arten der Brombildung zu unterscheiden: 1. die durch tellurige Säure plus Bichromat induzierte; 2. die durch nachträgliche Einwirkung von MnIII-, bezw. CeIV-salz auf das Bromid hervorgerufene; 3. die durch Bichromat plus FeII-salz bei der Rücktitration induzierte; 4. die durch freiwillige Oxydation des Bromids durch Bichromat verursachte; 5. die durch Einwirkung von Tellursäure auf Bromid bedingte.

Gegen die erste Art der Brombildung schützt der MnII-, bezw. CeIII-salzakzeptor. Gegen die zweite Art schützt, zeitlich begrenzt, Metaphosphorsäure, und zwar ist deren Wirkung bei Ce-salz besser, weil

[1]) In 100 *ccm* der Metaphosphorsäurelösung sollen etwa 50 *g* HPO_3 enthalten sein.

das komplexe CeIV-metaphosphat mit Bromid langsamer reagiert als das komplexe MnIII-metaphosphat. Zu große Mengen TeIV begünstigen die nachträgliche Bromentwicklung, denn mit TeIV wächst auch die gegen Bromid wirksame MnIII-, bezw. CeIV-salzkonzentration. Gegen die dritte Art der Brombildung schützt, wie Blindversuche gezeigt haben, außer dem MnII- oder CeIII-salzakzeptor und der Metaphosphorsäure, die Verdünnung auf 500—600 *ccm*. Die vierte und fünfte Art der Brombildung tritt unter den gewählten Konzentrationsverhältnissen innerhalb 15 min überhaupt nicht ein. Alle Arten der Brombildung nehmen mit der Säurekonzentration zu, weswegen die in der Vorschrift angegebenen Säuremengen nicht überschritten werden sollen. Die Entwicklung von Brom äußert sich qualitativ, abgesehen vom Geruch, durch einen weniger scharfen bis unkenntlichen Endpunkt, weil das Diphenylaminblau durch Bromierung zerstört wird.

Erwähnt sei noch, daß das in hoher Konzentration vorhandene MnII- und CeIII-salz in Gegenwart von Metaphosphorsäure auch der freiwilligen Oxydation durch Chromsäure unterliegt[1]). Diese Reaktion vollzieht sich aber erheblich langsamer als die Oxydation der tellurigen Säure und stört deswegen nicht. Bei einem umgekehrten Geschwindigkeitsverhältnis würde tellurige Säure nicht oder nur sehr unvollständig oxydiert werden, da MnIII- und CeIV-salz ohne jede oxydative Wirkung auf tellurige Säure sind.

Beleganalysen.

Zu den Versuchen wurde eine etwa $^1/_{20}$ mol.-Lösung von Kaliumtellurit „Kahlbaum" verwendet. Den Tellurgehalt dieser Lösung bestimmten wir gravimetrisch nach der Methode von V. Lenher und A. W. Homberger[2]). Zu diesem Zweck wurde die schwach salzsaure Telluritlösung mit SO_2-Gas gesättigt, mit 10 *ccm* einer 15%igen Hydrazinchloridlösung versetzt, sodann etwa 5 min gekocht und schließlich im SO_2-Gasstrom erkalten gelassen. Das ausgeschiedene Tellur wurde im Tonfiltertiegel zur Wägung gebracht. In drei Versuchen erhielt man für 20 *ccm* der Lösung 0,1230, 0,1231 und 0,1230 *g*, das sind im Durchschnitt 0,1230 *g* Tellur. Dieser Wert wurde den maßanalytischen Bestimmungen zugrunde gelegt. Zur Kontrolle wurde das Bichromatverfahren in rein schwefelsaurer Lösung nach den Angaben von W. T. Schrenk und R. L. Browning[3]) angewendet. Es ergab denselben Tellurgehalt wie das gravimetrische Verfahren.

Die Tabelle I (S. 263) zeigt Analysen nach den oben gegebenen Anweisungen für salzsaure, bromidfreie und bromidhaltige Lösungen.

---

[1]) R. Lang, Ztschrft. f. anorg. Chem. **170**, 387 (1928); vergl. diese Ztschrft. **81**, 227 (1930). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **30**, 387 (1908); vergl. diese Ztschrft. **50**, 516 (1911). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **48**, 139 (1926); vergl. diese Ztschrft. **70**, 145 (1927).

Tabelle I.

Versuch Nr.	Anwesend						Einwirkungszeit von 25, bezw. 50 *ccm* 0,1 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösg.	Verbraucht 0,1 n-$FeSO_4$-Lösung	Gefunden	Berechnet
	K_2TeO_3-Lösung	konz. Schwefelsäure	konz. Salzsäure	0,1 n-KBr-Lösung	HPO_3	Akzeptor			Te	
	ccm	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*g*			*ccm*	*g*	
1	10	10	5	—	—	3 *g* kryst. $MnSO_4$	15 min	15,36	0,0615	0,0615
2	10	10	10	—	—		15 „	15,35	0,0615	0,0615
3	10	10	20	—	—		15 „	15,35	0,0615	0,0615
4	10	15	20	—	—		15 „	15,34	0,0616	0,0615
5	10	10	20	—	—		30 „	15,35	0,0615	0,0615
6	10	15	20	—	—		30 „	15,36	0,0615	0,0615
7	25	15	20	—	—		15 „	25,90	0,1538	0,1538
8	25	15	20	—	—		30 „	25,90	0,1538	0,1538
9	25	15	20	—	5		15 „	25,90	0,1538	0,1538
10	10	10	5	3	5		15 „	15,33	0,0617	0,0615
11	10	10	5	3	5		15 „	15,34	0,0616	0,0615
12	10	10	5	5	5		15 „	15,15	0,0628	0,0615
13	10	10	5	10	5		15 „	kein Endpunkt		0,0615
14	10	10	5	10	10	3 *g* kryst. $Ce(NO_3)_3$	15 „	15,34	0,0616	0,0615
15	10	10	5	10	10		15 „	15,32	0,0618	0,0615
16	10	10	5	10	10		15 „	15,33	0,0617	0,0615
17	25	15	5	10	10		15 „	25,60	0,1557	0,1538

Die in bromidfreier Lösung ausgeführten Analysen Nr. 1–9 lassen an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig. Auch bei einer Einwirkungsdauer des Bichromats von 30 min sind die Werte genau, ein Beweis dafür, daß nicht nur die induzierte Chlorbildung unterbleibt, sondern daß auch nach vollendeter Oxydation der tellurigen Säure keinerlei Chlorentwicklung durch Folgereaktionen stattfindet.

Von den in bromidhaltiger Lösung ausgeführten Analysen ergaben die Versuche Nr. 10, 11, 14, 15 und 16 gute Werte. Die hier eingehaltenen Versuchsbedingungen entsprechen den in der Arbeitsvorschrift aufgestellten. Dagegen lassen die Analysenversuche Nr. 12, 13 und 17 durch Überwerte, bezw. durch das Ausbleiben des Titrationsendpunktes die Entwicklung von Brom erkennen. Die hier herrschenden Bedingungen sind für die Analyse nicht mehr brauchbar.

Bestimmung von antimoniger oder arseniger neben telluriger Säure.

Nach dem bisher Mitgeteilten bedarf es keiner näheren Erklärung dafür, daß zur Bestimmung von antimoniger oder arseniger und telluriger Säure nebeneinander folgende Verfahren dienen können.

1. Die Jodat-Bichromatmethode.

Das Lösungsgemisch der genannten Stoffe bringt man auf einen Gehalt von 10 *ccm* konz. Schwefelsäure und 5 *ccm* konz. Salzsäure, versetzt mit 3 *g* Mangansulfat, 5 *ccm* 0,5 mol.-KCN-Lösung und etwas Stärkelösung, verdünnt auf 100 *ccm*, kühlt nötigenfalls und titriert mit $^1/_{40}$ mol.-KJO_3-Lösung nach der Methode von R. Lang[1]), wodurch antimonige oder arsenige Säure oder deren Summe bestimmt wird. Sodann fügt man gegebenenfalls noch 5—10 *ccm* Schwefelsäure zu, kühlt ab und pipettiert 25 oder 50 *ccm* 0,1 n-Bichromatlösung ein. Nach 15 min titriert man mit 0,1 n-FeII-sulfatlösung zurück und hat dadurch tellurige Säure bestimmt.

Die Titration mit Jodat verläuft glatter, wenn zu Anfang außer Salzsäure nur 5 *ccm* konz. Schwefelsäure vorhanden sind. Man braucht dann gegen das Titrationsende auf die jedesmalige Wiederkehr der Stärkereaktion nicht so lange zu warten[1]). Bei der Titration sehr geringer Antimon- oder Arsenmengen setzt man auch noch einige Tropfen Jodmonochloridlösung zu[1]).

2. Die Bromat-Bichromatmethode.

Das Lösungsgemisch, das bei einem Volumen von 50—60 *ccm* einen Gehalt von 10 *ccm* konz. Schwefelsäure und 5 *ccm* konz. Salzsäure aufweist, titriert man mit 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung nach St. Györy[2]) unter Anwendung von Methylorange als Indikator. Dadurch ist die Summe von antimoniger und arseniger Säure bestimmt. Hat man nicht mehr als 18 *ccm* Bromatlösung verbraucht, die rund 24 *mg* Bromidbrom liefern, dann verfährt man zur Bestimmung der tellurigen Säure nach der Vorschrift a) für bromidhaltige Lösungen weiter. Bei größerem Bromatverbrauch (bis 50 *ccm*, wobei etwa 67 *mg* Bromidbrom entstehen) hält man sich an die Vorschrift b).

3. Die CeIV-sulfat-Bichromatmethode.

Die nachstehend angegebene CeIV-sulfatmethode zur Bestimmung des Arsens (nicht des Antimons) ist insofern neu, als sie gewissermaßen eine Vereinigung der Methode von R. Lang und J. Zweřina[3]) mit der von H. H. Willard und Philena Young[4]) darstellt und die Summe aller in beiden Methoden zur Geltung kommenden katalytischen Wirkungen in sich schließt.

Man verfährt in folgender Weise: Das Lösungsgemisch, das 5—10 *ccm* konz. Schwefelsäure, 5 *ccm* konz. Salzsäure und 3 *g* Mangansulfat enthält, verdünnt man auf 100 *ccm*, bringt auf eine Temperatur von

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **142**, 229 (1925); vergl. diese Ztschrft. **67**, 42 (1925/26). — [2]) Diese Ztschrft. **32**, 415 (1893). — [3]) Diese Ztschrft. **91**, 5 (1933). — [4]) Journ. Americ. Chem. Soc. **55**, 3260 (1933); vergl. diese Ztschrft. **95**, 305 (1933).

45—55°, fügt 3—4 Tropfen einer $^1/_{400}$ mol.-Jodat- und 2 Tropfen einer 0,01 n-Ferroïnlösung hinzu und titriert mit 0,1n-CeIV-sulfatlösung auf bleibende Entfärbung[1]). Sodann ergänzt man auf einen Gehalt von 15 *ccm* konz. Schwefelsäure, kühlt ab und bestimmt die tellurige Säure nach der Bichromatmethode. Beim Zurücktitrieren gibt man noch 1—2 Tropfen Ferroïnlösung zu.

Die analoge Titration von Antimon erfordert eine Temperatur, die erheblich über 55° liegt. Ferroïn ist dabei als Indikator nicht mehr gut zu gebrauchen, da es sich schon zu rasch zersetzt. Sowohl Antimon als auch Arsen läßt sich nun bei Zimmertemperatur nach folgendem Verfahren genau bestimmen. Das etwa 5 bis 10 *ccm* konz. Schwefelsäure, 5 *ccm* konz. Salzsäure und 3 *g* Mangansulfat enthaltende Lösungsgemisch versetzt man mit 10 *ccm* 0,5 m-KCN-, 3 bis 5 *ccm* 0,5 m-JCl- und 2 Tropfen 0,01 n-Ferroïnlösung. Nun verdünnt man auf 100 *ccm* und titriert mit 0,1 n-CeIV-sulfatlösung auf bleibende Entfärbung. Die anfangs getrübte Probelösung klärt sich mit fortschreitender Titration. Noch vor Erreichung des Endpunktes tritt völlige Klärung ein. Anschließend ist tellurige Säure wiederum nach der Bichromatmethode zu bestimmen. Ein neuerlicher Zusatz von Ferroïn ist bei der ferrometrischen Rücktitration nicht erforderlich.

Analysen nach diesen drei Methoden, von denen die Jodat- und die CeIV-sulfat-Bichromatmethode die allgemeiner anwendbaren und zuverlässigeren sind, haben wir in Tabelle II (S. 266) zusammengestellt. Die Genauigkeit hält sich in den Grenzen der Ablesefehler.

Nach W. T. Schrenk und R. L. Browning[2]) ist selenige Säure ohne Einfluß auf die Bestimmung von telluriger Säure mit Bichromat in schwefelsaurer Lösung. Es überrascht nicht, daß auch unsere Methoden durch selenige Säure nicht gestört werden, wie die Versuche Nr. 20, 22, 26, 27, 29 und 31 zeigen, denn nicht nur Bichromat, sondern auch freie Halogene, Jodat, Bromat[3]), MnIII- und CeIV-salz haben keine oxydierende Wirkung auf selenige Säure.

Zwecks getrennter Ermittlung von Arsen und Antimon kann man AsIII in einer besonderen Probe in bekannter Weise abdestillieren und im Destillat durch Titration mit Jodat, Bromat oder CeIV-sulfat bestimmen. Sind die Proben auch selenhaltig, dann findet sich im Destillat stets elementares Selen, von dem vor der Titration abzufiltrieren ist. Das Antimon ergibt sich aus der Differenz der Verbrauchswerte des Oxydans, die nach den obigen Methoden und nach der Destillationsmethode erhalten werden.

---

[1]) Beim Endpunkt soll die Temperatur des Lösungsgemisches nicht unter 40° betragen. — [2]) a. a. O. — [3]) In halogenidfreier, heißer, schwefelsaurer Lösung oxydiert Bromat allerdings sowohl tellurige als auch selenige Säure.

Tabelle II.

Versuch Nr.	Lösungsgemisch $^1/_{20}$ mol.-Lösung				Verbraucht			
	As^{III} ccm	Sb^{III} ccm	Se^{IV} ccm	Te^{IV} ccm	$^1/_{40}$ mol.-KJO_3-Lösung ccm	$^1/_{60}$ mol.-$KBrO_3$-Lösung ccm	$^1/_{10}$ mol.-$Ce(SO_4)_2$-Lösung ccm	$^1/_{60}$ mol.-*) $K_2Cr_2O_7$-Lösung ccm
18	—	10	—	9,64	10,01	—	—	9,65
19	20	—	—	9,64	20,00	—	—	9,64
20	10	20	20	9,64	30,02	—	—	9,64
21	20	10	—	24,10	30,00	—	—	24,10
22	10	20	20	24,10	30,01	—	—	24,12
23	—	10	—	9,64	—	10,02	—	9,66
24	10	—	—	9,64	—	10,01	—	9,66
25	10	20	—	9,64	—	30,00	—	9,64
26	20	10	20	9,64	—	30,02	—	9,66
27	20	20	20	9,64	—	40,01	—	9,67
28	10	—	—	9,64	—	—	10,00	9,63
29	—	20	20	9,64	—	—	20,02	9,65
30	20	10	—	24,10	—	—	30,01	24,12
31	10	20	20	24,10	—	—	30,02	24,11
32	20	20	—	24,10	—	—	40,03	24,09

*) Verbrauch abzüglich der zur Rücktitration benötigten *ccm* 0,1 n-Fe^{II}-sulfatlösung.

Wir sind jetzt damit beschäftigt, auch selenige Säure in Lösungsgemischen neben antimoniger, arseniger und telluriger Säure volumetrisch zu ermitteln.

Brünn, Institut für analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

Bemerkung zu der Bestimmung des Goldes nach Chiddy.

Von

Dr. A. Wogrinz, Wien.

[Eingegangen am 25. Januar 1937.]

Das Verfahren von Chiddy[1]) ist seinerzeit zur Ermittlung des Goldgehaltes der bei der Cyanidlaugerei anfallenden Lösungen des Edelmetalles ausgearbeitet worden, in denen dieses als $Na[Au(CN)_2]$ vorhanden ist. Man geht so vor, daß man einer angemessenen erwärmten Probe Bleiacetat zusetzt, dann Zinkstaub (Analysenpräparat!) und hierauf Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion. Der gefällte Bleischwamm enthält

[1]) Eng. Mining Journ. 111. 629 (1921); vergl. A. Wogrinz, Analytische Chemie der Edelmetalle (1936) und C. Schiffner, Einführung in die Probierkunde (1912).

alles Gold. Man kocht ihn mehrmals mit Wasser aus, bis eine dabei entstehende Trübung anzeigt, daß die letzten Reste von Chloriden entfernt sind, behandelt ihn mit warmer verdünnter und die verbleibenden dunklen Flöckchen mit siedender konzentrierter Salpetersäure. Nach dem Erkalten und Verdünnen sammelt man das Ungelöste auf einem kleinen Filter, wäscht dieses, verascht es in einem Porzellantiegel, glüht und wägt das rein gelbe, krystalline Metallschwämmchen, das keinen „Hof" haben darf; sein Gewicht gilt als das des in der Probe ursprünglich vorhandenen Goldes[1]).

Leider ist das sehr genaue Verfahren nicht ohne weiteres brauchbar, wenn die zu untersuchende Lösung, wie manche galvanostegische Bäder, $(Alk)_4[Fe(CN)_6]$[2]) enthält, und zwar wegen der Verbindungen, die sich aus ihm und dem zur Reduktion verwendeten Zink bilden würden. Man kann aber dann so arbeiten — und es ist der Zweck dieser Arbeit, darauf aufmerksam zu machen — daß man eine Probe mit mindestens etwa 0,01 *g*, höchstens mit etwa 0,15 *g* Gold in einem Kjeldahlkolben eindampft und den Rückstand mit konzentrierter Schwefelsäure kocht, bis über einem allenfalls in geringer Menge vorhandenen Bodenkörper eine blanke, wenig gefärbte Flüssigkeit steht. Man verdünnt sie nach dem Erkalten mit Wasser, filtriert durch einen Glasfiltertiegel G 3, wäscht, behandelt den Rückstand im Filtertiegel mit Königswasser, dampft die erhaltene Lösung samt dem zum Nachspülen verwendeten Wasser ein, durchfeuchtet die Salzkruste mit verdünnter Salzsäure, dampft wiederum ab, wiederholt dies noch 2mal und nimmt hierauf mit Wasser auf, das wenig mit Salzsäure angesäuert ist. Diese Lösung verdünnt man auf etwa 100 *ccm*, fügt ihr Bleiacetat zu, hierauf Zinkstaub und arbeitet weiter, wie es eben beschrieben worden ist. Die Ergebnisse sind befriedigend, was die folgenden Zahlen zeigen, auch wenn die Probe außer Eisen an Fremdmetallen noch Silber, Kupfer, Zink und Nickel enthält:

Es wurden zwei Lösungen bereitet, von denen die eine je 1 *l* je 5 *g* der Metalle Ag, Cu, Zn und Ni als komplexe Alkalicyanide enthielt, die andere 40 *g* $K_4[Fe(CN)_6]$, 20 *g* Na_2CO_3, 10 *g* $NHCl_4$ und 40 *g* KCN. Von diesen beiden Lösungen wurden je 50 *ccm* in Kjeldahlkolben gebracht und weiter in den einen 10 *ccm*, in den anderen 25 *ccm* einer Lösung von genau 1 *g* $K[Au(CN)_2]$ je 1 *l* gegeben. Im ersten Kolben befanden sich also 0,01 *g*, im zweiten 0,025 *g* Gold. Die Gewichte der schließlich ausgewogenen Goldschwämmchen waren 0,0099 *g* und 0,0252 *g*.

[1]) Selbstverständlich ist dieser Metallschwamm nicht ganz reines Gold, von dem anderseits sicherlich geringe Mengen beim Kochen mit der konz. Salpetersäure gelöst werden. Die Fehler durch den Rückhalt an Fremdmetallen und den Abgang an gelöstem Gold scheinen sich aber in genügendem Maße auszugleichen, wie beim Scheiden eines quartierten Kornes. — [2]) Alk bedeutet hier Alkalimetall.

Zum Nachweis von Aluminium mittels Eriochromcyanins R.

Von

Edwin Eegriwe.

[Eingegangen am 3. Februar 1937.]

Vor einer Reihe von Jahren ist über obiges Reagens als ein empfindliches Nachweismittel für Aluminium, insbesondere in Gegenwart von Eisen, kurz berichtet worden[1]). Mit der Zeit hat dieser Nachweis in einigen Veröffentlichungen dieser Zeitschrift Beachtung gefunden[2]), und er hat sich auch im hiesigen Institut eingebürgert.

In Ergänzung zu den früheren Angaben sei hier folgendes mitgeteilt: Die Untersuchungen über den Nachweis von Aluminium neben anderen Verbindungen wurden auf eine größere Anzahl von Kationen und Anionen ausgedehnt und ergaben, daß 1 γ Aluminium neben der je 100fachen Menge folgender Elemente, bezw. Ionen nachweisbar ist: Pb, Ag, $Hg^{\cdot}$, Cd, Bi, $Hg^{\cdot\cdot}$, $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, Th, La, $Ce^{\cdot\cdot\cdot}$, W (als WO_4''), Mo (als MoO_4''), U (als $UO_2^{\cdot\cdot}$), $Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, Zr, Ba, Sr, Ca, Mg, K, Na, Li, Rb, Cs, $Tl^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$. Den Nachweis stören: $Cu^{\cdot\cdot}$, $VO^{\cdot\cdot}$, $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$. — $Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, Zr, Th geben zwar in größeren Mengen violettrote bis blauviolette Niederschläge, aber die Reaktion tritt anders in Erscheinung als beim Al. Bei letzterem tritt charakteristische Färbung der Flüssigkeit auf, während bei ersteren nur gefärbte Niederschläge ausfallen, ohne daß die Flüssigkeit Violettrotfärbung zeigt, so daß 1 γ Al auch noch neben der 1000fachen Menge dieser Elemente leicht nachgewiesen werden kann. Eine ähnliche Reaktion wie Aluminium zeigt Beryllium. Handelt es sich nur um den Nachweis von Aluminium neben letzterem, so gelingt colorimetrisch auch hier der Nachweis des Aluminiums, wenn folgendermaßen verfahren wird: Der tropfenweise Zusatz der 0,2 n-Essigsäure geschieht zur erwärmten alkalisierten Lösung; nach dem Abkühlen vergleicht man von oben — durch die Reagensglasöffnung hindurchsehend — die Färbung der reinen Berylliumlösung mit der aluminiumhaltigen. Auf diese Weise zeigt 1 γ Aluminium noch neben der 500fachen Berylliummenge und mehr eine violettere Farbtönung als das Beryllium selbst.

Der Nachweis von 1 γ Aluminium gelingt neben der je 100fachen Menge folgender Anionen: SO_4'', SO_3'', S_2O_3'', S'', CNS', NO_2', NO_3', BO_2', CO_3'', ClO', Cl', Br', J', ClO_3', JO_3', BrO_3', AsO_4''', $Fe(CN)_6''''$.

[1]) E. Eegriwe, diese Ztschrft. **76**, 440 (1929). — [2]) Th. Millner und F. Kúnos, diese Ztschrft. **92**, 260 (1933); F. Alten, H. Weiland und E. Knippenberg, diese Ztschrft. **96**, 91 (1934), ferner F. Alten, B. Wandrowski und E. Hille, Angew. Chem. **48**, 273 (1935); vergl. diese Ztschrft. **105**, 130 (1936), welche mit Eriochromcyanin R ein colorimetrisches Aluminium-Bestimmungsverfahren ausarbeiteten.

Den Nachweis stören, bezw. verhindern: PO_4''', C_2O_4'', F', $C_4H_4O_6''$, SiO_3'', BF_4', SiF_6''; $Fe(CN)_6'''$ und CrO_4'' (durch starke Eigenfärbung).

Die Empfindlichkeit des Nachweises ist mit 0,5 γ in einer Lösung von etwa 2 *ccm* Gesamtvolumen angegeben worden. Dieselbe Menge läßt sich auch noch in 1 *ccm* Lösung nachweisen. Nicht zutreffend sind daher die Angaben von A. Geake[1]), nach welchem im *ccm* nur 50 γ Aluminium nachweisbar sind. Vermutlich hat der Verfasser seine Untersuchungen mit einer in Zersetzung befindlichen Reagenslösung angestellt. Wäßrige und auch dauernd dem Licht ausgesetzte Lösungen zersetzen sich nämlich nach einiger Zeit. Zweckmäßig verwendet man wäßrige, mit etwas verdünnter Salzsäure angesäuerte Lösungen, die sich gut halten[2]).

Riga, Analytisches Laboratorium der Universität.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Klockmann. H. Brückner.

Potentiometrische p -Bestimmung. Von *Arbeiten allgemein meßtechnischen Inhalts* interessiert zunächst eine von F. Lieneweg[3]) zusammengestellte Übersicht über Fehlerquellen und Fehlergrößen, über deren ersten (colorimetrischen) Teil bereits früher an dieser Stelle[4]) berichtet worden ist. Die Genauigkeit potentiometrisch ermittelter p_H-Werte hängt von zwei verschiedenen Arten von Fehlermöglichkeiten ab, die sich in ihrem Einfluß auf das Meßergebnis überlagern, deren eine der Elektrodenart, die andere der verwendeten Meßschaltung eigentümlich ist. Teilweise recht merkliche Elektrodenfehler können bei Wasserstoff- und Chinhydronelektroden durch Kontaktgifte, Verunreinigungen im Wasserstoff, bezw. im Chinhydron, durch Eiweiß, sowie durch oxydierende oder reduzierende Stoffe in der Meßflüssigkeit hervorgerufen werden (worüber im Schrifttum ausführliche Angaben vorliegen, so daß sich eine nochmalige Wiedergabe erübrigt). Sind alle derartigen gröberen Fehlerquellen ausgeschaltet, so beträgt die Meßgenauigkeit der Wasserstoffelektrode 0,01—0,02 p_H in gepufferten, 0,05—0,1 p_H in

[1]) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., System-Nummer 35, Aluminium, Teil A, Lieferung 2, S. 431, Tabelle (1934). Hiernach wird Eriochromcyanin R sogar vom Ammoniak übertroffen, während es in Wirklichkeit eine Empfindlichkeit von derselben Größenordnung besitzt, wie Alizarin S und Morin [E. Eegriwe, diese Ztschrft. **76**, 441 (1929) Tabelle]. [2]) Eriochromcyanin R für den Aluminiumnachweis (und zur Bestimmung) kann von der Firma Dr. G. Grübler & Co., Leipzig C 1, Liebigstr. 1 1b, bezogen werden. — [3]) Arch. techn. Mess. **4**, T 74—T 75 (1935). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **106**, 189 (1936).

ungepufferten Lösungen und 0,05 p_H bei Dauermessungen in gepufferten Lösungen. Für die Chinhydronelektrode wird unter der Voraussetzung, daß der p_H-Wert 8 nicht übersteigt, etwa die gleiche Genauigkeit angegeben wie für die Wasserstoffelektrode (Messungen bis höchstens p_H 9 sind mit verminderter Genauigkeit noch möglich). Bei Dauermessungen muß hier mit Fehlern von 0,05—0,15 p_H gerechnet werden. Mit Antimonelektroden sind Messungen von p_H 0 bis 8, unter Umständen auch bis p_H 12 möglich, während der Anwendungsbereich der Glaselektrode etwa zwischen 1,5 und 9,5 liegt. Die mit der Antimonelektrode erzielbare Genauigkeit beträgt nur in sehr gut gepufferter Lösung 0,01 p_H, meist müssen Ungenauigkeiten von 0,05 p_H, bei Dauermessungen sogar solche von 0,1 bis 0,25 p_H in Kauf genommen werden. Eine größere Genauigkeit läßt sich mittels der Glaselektrode erzielen, mit der Messungen bis zu 0,01 ausgeführt werden können. Von Bedeutung ist selbstverständlich die Zuverlässigkeit der Bezugselektrode, bei der Verunreinigungen in den verwendeten Chemikalien (siehe hierzu den folgenden Bericht!), Konzentrationsänderungen infolge Verdunstung und zu starke Stromentnahme Fehler verursachen können. Der Temperatureinfluß, der einerseits von der Elektrodenkombination, andererseits vom p_H der Meßlösung abhängt, kann erheblicher sein als gewöhnlich angenommen wird. 10^0 Temperaturänderung können Potentialänderungen bis zu 20 Millivolt bedingen.

Die Genauigkeit der Meßschaltung hängt von einer Reihe verschiedener Faktoren ab: von der Galvanometerempfindlichkeit und dem Schließungswiderstand (bei Kompensationsschaltungen gegen Normalelement), außerdem, falls im Kompensationsverfahren mit Strommesser gearbeitet wird, auch von der Genauigkeit des letzteren und von der Elektrodenspannung. Nach beiden Verfahren liegen p_H-Genauigkeiten von 0,01 im Bereich des Möglichen. Die Originalarbeit enthält zwei Tabellen, aus denen für bestimmte Schaltungsbedingungen die jeweilige Meßgenauigkeit zu entnehmen ist. Erwähnt sind schließlich noch statische Verfahren unter Benutzung von Spiegelgalvanometern und die Messung mittels des Lippmannschen Capillarelektrometers, von denen die ersteren Verfahren eine Einstellgenauigkeit von 1 Millivolt besitzen, während beim Capillarelektrometer eine Empfindlichkeit von 0,1 Millivolt angenommen werden kann. Es ist sinnlos, Ablesetoleranzen unter 0,01 p_H anzustreben, da sich Fehler dieser Größenordnung, die vor allem durch störende Flüssigkeitspotentiale entstehen, niemals ganz ausschalten lassen.

Eine wichtige Beobachtung über schlechte Konstanz von Kalomelelektroden teilen Fr. L. Hahn[1]) und S. Gilde[2]) mit. Enthält der Elektrolyt neben Chlorid spurenweise Bromid, so zeigt das Potential der Elektrode nicht nur eine merkliche Abweichung gegenüber dem normalen Wert, sondern auch eine Veränderung mit der Zeit, die mit zunehmendem Bromidgehalt in steigendem Maße in Erscheinung tritt. Der Einfluß des Bromids macht sich andererseits um so stärker

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 2537 (1935). — [2]) Ann. Chim. **11**, 234 (1935); vergl. diese Ztschrft. **106**, 239 (1936).

geltend, je höher die Gesamt-Ionen-Konzentration ist. Dieser Befund steht im Einklang mit der schon länger bekannten Tatsache, daß 0,1 n-KCl-Kalomelelektroden weniger empfindlich sind als konzentriertere. Um welche Beträge es sich bei den Effekten handelt, ist aus der folgenden kleinen Tabelle zu ersehen:

Bromid im Elektrolyten	Potential in Millivolt gegen möglichst bromidfreien Elektrolyten gemessen (n-KCl-Lösung)			
%	sofort	nach 1 Tag	nach 2 Tagen	nach 5 Monaten
0,02	— 0,7	— 0,7	— 0,5	— 0,7
0,05	— 0,9	— 0,9	— 0,9	— 1,95
0,1	— 3,0	— 1,6	— 1,8	— 1,24
0,2	— 3,7	— 2,6	— 2,7	— 0,9
0,5	— 6,2	— 6,2	— 5,3	— 1,6
1,0	— 12,8	— 7,6	— 6,2	— 2,8

Von Veröffentlichungen über die verschiedenen *Meßanordnungen* ist zunächst die Beschreibung eines 3-Röhrengeräts durch A. Hemingway[1]) zu erwähnen, das auf ballistischer Grundlage arbeitet und p_H-Werte mittels Glas-, aber auch mittels Chinhydron- und Wasserstoffelektrode direkt abzulesen gestattet. An Vorzügen dieses Geräts ist besonders die schalttechnisch erzielte Abgleichung des Temperatureinflusses zu erwähnen; hervorgehoben wird die Schnelligkeit der Messung (wenige Minuten Zeitbedarf je Bestimmung) und die leichte Bedienung des Apparates. Auch die mit etwa 0,02 p_H angegebene Genauigkeit erscheint befriedigend. Über Einzelheiten der Schaltung und Dimensionierung muß die Originalarbeit eingesehen werden.

K. Bennewitz und E. Kellner[2]) empfehlen zur Vereinfachung von Glaselektrodenmessungen die Verwendung eines ballistischen Galvanometers an Stelle des Röhrenvoltmeters. Einzelheiten und zwei Schaltskizzen enthält die in dieser Zeitschrift erschienene Originalmitteilung.

Auf das von W. Hiltner[3]) empfohlene Zeigergerät für die p_H-Messung ist an dieser Stelle von anderer Seite schon hingewiesen worden.

M. M. Muschkatblat und I. M. Bruskin[4]) führen kontinuierliche p_H-Messungen im Verlauf chemischer Prozesse in der Weise aus, daß sie einen Teil der Lösung dauernd eine Chinhydronelektrode durchfließen lassen, die in der üblichen Weise gegen eine Kalomelelektrode geschaltet ist. Zur Messung dient ein Röhrenvoltmeter. (Da die Originalarbeit zur Berichterstattung nicht zur Verfügung steht, muß die in erster Linie interessierende Frage offen bleiben, wie der Verunreinigung der

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 203 (1935). — [2]) Diese Ztschrft. **102**, 1 (1935). — [3]) Chem. Fabrik **7**, 429 (1934); vergl. diese Ztschrft. **103**, 286 1935). — [4]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **7**, 857 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2980 (1935).

Lösung durch Chinhydron begegnet wird. Die Mitteilung sei deshalb nur der Vollständigkeit wegen erwähnt).

Einzelne Elektroden. Eine neue Form der Wasserstoffelektrode beschreibt H. C. Lockwood[1]). Als besonderen Vorteil gegenüber anderen Typen wird die gleichmäßige Umspülung des Platindrahts auf seiner ganzen Länge durch aufwärts perlenden Wasserstoff hervorgehoben.

Die Form der Elektrode ist aus Abb. 29 zu ersehen, die die Anordnung in etwa halber natürlicher Größe wiedergibt. Das U-förmige Elektrodengefäß wird in die zu messende Lösung eingetaucht. Der Wasserstoff tritt bei A ein, perlt durch die Kugel B und verläßt das Rohr durch die Öffnung F, wobei genügend Flüssigkeit durch G nach innen an die Elektrode mitgesaugt wird, um die Potentialeinstellung zu ermöglichen. Die eigentliche Platindrahtelektrode (übliche Form: Pt-Draht in Glasrohr eingeschmolzen, Quecksilberfüllung als Stromzuführung) wird in dem Rohrstück oberhalb F mittels eines Stücks Gummischlauch E

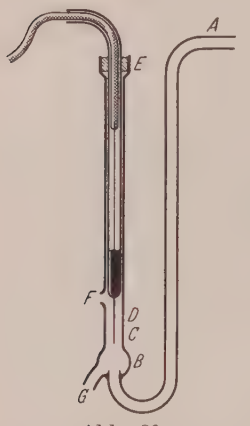


Abb. 29.

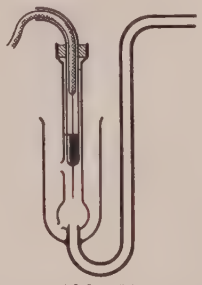


Abb. 30.

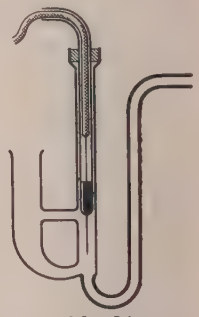


Abb. 31.

so befestigt, daß die Einschmelzstelle des Drahtes in der Höhe der Öffnung F liegt; das untere Ende des Drahts soll, wie aus der Abbildung ersichtlich, mit dem Scheitelpunkt der Kugel B abschließen. Länge des Platindrahts etwa 15 *mm* bei 0,75 *mm* Stärke, Weite des Rohres etwa 5 *mm*. Für kleine Flüssigkeitsmengen empfiehlt der Verfasser eine bei grundsätzlich gleicher Bauart noch etwas verkleinerte Form des Elektrodenrohrs, an das außerdem das Gefäß für die zu messende Flüssigkeit angesetzt ist. (Form nach Abb. 30 für etwa 5 *ccm*, nach Abb. 31 für etwa 1 *ccm* geeignet.) Der Verfasser weist auf die Vorteile hin, die die elektrolytische Entwicklung des erforderlichen Wasserstoffs bietet (Elektrolyt: 10%ige NaOH-Lösung, Elektroden: Nickel, Stromstärke: 2,5 Amp.); zur Erzielung rascher und verläßlicher Potentialeinstellung wird empfohlen, den Elektrodendraht vor jeder Messung vorsichtig abzuschmirgeln und neu zu platinieren.

Hinsichtlich der p_H-Bestimmung sehr kleiner Flüssigkeitsmengen sei an die Mikro-Wasserstoffelektrode von J. Löbering[2]) erinnert,

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **54**, 295 T (1935). — [2]) Diese Ztschrft. **103**, 180 (1935).

mittels der Messungen bereits mit weniger als 0,1 *ccm* und mit einer Einstellgenauigkeit von durchweg 0,2 Millivolt ausgeführt werden können. Aus der in dieser Zeitschrift erschienenen Originalmitteilung sind alle Einzelheiten über Bau und Handhabung zu ersehen.

P. Wulff, W. Kordatzki und W. Ehrenberg[1]) untersuchen den Mechanismus der Potentialbildung bei der Antimonelektrode und entwickeln auf Grund ihrer Beobachtungen einen besonders günstigen Elektrodentyp. Im Gegensatz zu der herrschenden Ansicht ist es nach diesen Forschern unrichtig, das Potential der Antimonelektrode als gewöhnliches Potential zweiter Art anzunehmen, obwohl diese Deutung für Messungen unter Luftausschluß — aber auch nur für diese — nicht ganz abgelehnt wird. Bei den praktisch viel wichtigeren Messungen, die in Luftgegenwart vorgenommen werden, liegen der Potentialbildung verwickeltere irreversible Vorgänge innerhalb des Systems $Sb + O_2 + H \,.\, aq$ zugrunde. Diese treten, chemisch betrachtet, durch die Bildung verschiedener Stufen von Antimonoxydations- und Sauerstoffreduktionsprodukten (H_2O_2) in Erscheinung. So findet, unabhängig vom Stromdurchgang, an der Elektrodenoberfläche dauernd eine Bindung von Sauerstoff statt, wobei ein das Potential stark beeinflussender schwarzer Überzug vielleicht peroxydischen Charakters entsteht, während gleichzeitig Oxydationsprodukte des drei- und fünfwertigen Antimons in Lösung gehen. Von der erwähnten Oxydschicht abgesehen, hängt der Wert des Elektrodenpotentials von einer Reihe weiterer Faktoren ab, von denen die Verfasser im einzelnen den Einfluß a) des Gehalts der Lösung an Sb-Oxydations- und O_2-Reduktionsprodukten, b) der Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche, c) des Rührens des Elektrolyten und d) des Sauerstoffpartialdrucks untersuchen. Zunehmender Gehalt an Sb-O_2-Reaktionsprodukten bedingt eine mäßige Erhöhung des Potentialwerts; umgekehrt läßt ein entsprechender Potentialanstieg bei längerem Durchleiten von Luft im Einklang mit dem analytischen Befund auf ein Inlösunggehen von Reaktionsprodukten schließen. Sättigen des Elektrolyten mit Sb_2O_3 übt dagegen keinen Einfluß auf die Potentialbildung aus. Eigenartig ist die folgende Erscheinung: Kurzes Schmirgeln oder Abreiben der Elektrode bewirkt ohne äußerlich sichtbare Veränderung eine starke Abhängigkeit der Potentialeinstellung vom Partialdruck des Sauerstoffs in derjenigen Atmosphäre, in der das Abreiben vorgenommen wurde, und zwar in der Richtung, daß einem höheren Sauerstoffdruck ein positiveres Potential entspricht. Quantitative Zusammenhänge konnten die Verfasser nicht festlegen. Qualitativ steht der Effekt vielleicht im Zusammenhang mit der Erscheinung, daß auch die nicht abgeschmirgelte, aber bis zur Schwärzung oxydierte Elektrode ein positiveres Potential aufweist als eine blanke. Rühren des Elektrolyten ändert das Potential gleichfalls merklich, und zwar in positiver Richtung, falls Sauerstoff ferngehalten wird; bei einem Sauerstoffpartialdruck von 1 Atm. kehrt sich der Effekt um (d. h. das Potential wird beim Rühren negativer), wird aber gleichzeitig auch geringer, so daß

[1]) Ztschrft. f. Elektrochem. **41**, 542 (1935).

bei hoher Sauerstoffkonzentration die Meßwerte, unabhängig von dem Rühren, bedeutend besser zu reproduzieren sind. Eine Reihe von Belegwerten zu vorstehenden Beobachtungen ist in der Originalarbeit in graphischer Auftragung wiedergegeben. Es ergibt sich die folgende Deutung des potentialbestimmenden Vorgangs: Bei der Umsetzung zwischen dem Antimon und dem Sauerstoff entstehen Reaktionsprodukte, die ihrerseits wieder Hydrolyse erleiden. Potentialbestimmend gegenüber $Sb-O_2$ sind eben diese Hydrolysenprodukte. Sie müssen wegen der Richtung der durch Rühren bewirkten (d. h. auf Fortdiffundieren beruhenden) Potentialänderung negativ geladen sein, außerdem mit einem Wasserstoff-Ion und einem zweiten Molekül im Dissoziationsgleichgewicht stehen; diese Verknüpfung würde dann die annähernd der Nernstformel entsprechende p_H-Abhängigkeit bedingen. Für die praktische Messung folgt die Notwendigkeit einer stetigen Erneuerung der Elektrodenoberfläche, eines ausreichenden Rührens der Lösung und eines definierten Sauerstoffpartialdrucks. Alle diese Gesichtspunkte sind in einer von den Verfassern entwickelten Anordnung in der Weise berücksichtigt, daß die Elektrode von einem rotierenden, gleichzeitig reinigenden und rührenden Bürstensystem umgeben ist und außerdem die Lösung im Sättigungsgleichgewicht mit Luft gehalten wird. Mit einer solchen Bürstenelektrode werden nach den Belegzahlen z. T. hervorragend, immer aber auf wenige Millivolt reproduzierbare Potentialwerte erhalten. Empirisches Eichen mit Puffern ist in jedem Fall zu empfehlen. Starke Oxydationsmittel und Schwefelwasserstoff rufen bei Potentialmessungen mit der Antimonelektrode Störungen hervor.

Mit dem Potential der Antimonelektrode beschäftigt sich weiterhin eine Arbeit von G. A. Bravo[1]). Es wird lineare Abhängigkeit des Potentialwerts e vom p_H der Lösung nach der Gleichung $e = a + b \cdot p_H$ festgestellt. in der bei Verwendung der gesättigten KCl-Kalomelelektrode als Bezugselektrode bei 15^0 a — 0,008, b 0,0525, bei 20^0 a — 0,007, b 0,0545 und bei 25^0 a — 0,005, b 0,059 beträgt. Die Antimonelektrode liefert im p_H-Bereich von 2—12 für industrielle Untersuchungen genügend genaue Werte.

Lineare Potentialabhängigkeit der Antimonelektrode von der Wasserstoff-Ionen-Konzentration finden auch D. N. Mehta und S. K. Kulkarni Jatkar[2]). Als Beziehung zwischen EMK und p_H-Wert bei 25^0 und einem p_H zwischen 2,5 und 8,5 wird hier allerdings die Gleichung $e = 0{,}0293 + 0{,}0591 \cdot p_H$ (gegen die gesättigte KCl-Kalomelelektrode gemessen), als Temperaturkoeffizient der Antimonelektrode zwischen 25 und 40^0 der Wert 0,0033 Volt je Grad angegeben. Gut reproduzierbare Potentiale liefern frisch polierte Elektroden. Thermodynamische Beziehungen führen die Verfasser zu dem Schluß, daß die Oxydhaut der Elektrode aus Sb_2O_4 besteht.

Im Gegensatz zu den Angaben der vorhergehenden Berichte stellen

[1]) Chim. e Ind. **17**, 521 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1056 (1936). — [2]) Journ. Indian. Inst. Sci. Ser. A. **18**, 85 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3100 (1936).

O. Dony-Hénault[1]) und H. Vogels[2]) fest, daß die Abhängigkeit des Potentialwertes e einer Antimonelektrode von der p_H-Zahl des Elektrolyten nicht einheitlich ist und infolgedessen auch nicht durch eine einzige Funktion wiedergegeben werden kann. Die Abhängigkeit setzt sich vielmehr aus drei parallelen, um etwa 30 Millivolt gegeneinander verschobenen Geradenabschnitten zusammen, von denen jeder einzelne die theoretische Neigung von 58 Millivolt je p_H-Einheit aufweist, und die bei bestimmten p_H-Werten ineinander übergehen (Abb. 32). Die Verhältnisse werden weiterhin dadurch verwickelt, daß in bestimmten p_H-Gebieten (zwischen 5 und 7,5) die Zugehörigkeit eines Meßpunkts zu einer der drei Geraden z. T. von schlecht definierten Bedingungen abhängt, in manchen Fällen auch eine Veränderung mit der Zeit erfährt. Die drei Geradenabschnitte werden dem Auftreten der Oxydationsstufen SbIII, SbIV und SbV zugeschrieben, wobei sich aus Messungen der Zersetzungsspannung schließen läßt, daß als potentialbestimmendes Ion der dreiwertigen Stufe im wesentlichen nicht $Sb^{\cdots}$, sondern $SbO^{\cdot}$ angesehen werden muß. (In diesem Zusammenhang sei daran erinnert, daß I. M. Kolthoff und B. D. Hartong[3]) schon kurz nach Einführung der Antimonelektrode ganz ähnliche Beobachtungen beschrieben haben. Auch Kolthoff und Hartong fanden eine in saurem und alkalischem Medium verschiedene Abhängigkeit zwischen EMK und p_H, und zwar gemäß den Gleichungen

$e_1 = 0{,}0415 + 0{,}0485 \cdot p_H$ für p_H 1—5

und $e_2 = 0{,}009 + 0{,}0536 \cdot p_H$ für $p_H > 9$.

Wie zu ersehen, zeigen hier allerdings die beiden Geradenabschnitte auch in der Neigung eine geringe Verschiedenheit, verlaufen also nicht wie bei Dony-Henault und Vogels ganz parallel. Beachtlich erscheint aber, daß auch Kolthoff und Hartong als Verbindungsstück zwischen beiden eine schwach gekrümmte Kurve angeben. Der Versuch, das Potential e einheitlich linear mit p_H zu verknüpfen, kann nach Dony-Hénault immer nur eine sehr summarische Näherung darstellen; die Existenz mehrerer verschiedener Abhängigkeiten würde in der Tat manchen Widerspruch im Schrifttum klären können. (R. Kl.)

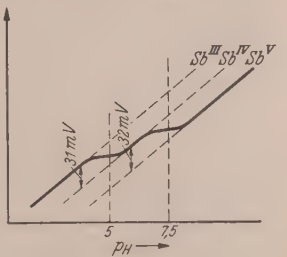


Abb. 32.

Ein Verzeichnis von Arbeiten über die Antimonelektrode hat G. A. Bravo[4]) zusammengestellt.

Die Verwendung von Wolframelektroden zur p_H-Bestimmung hat nach früheren Untersuchungen[5]) zu keinen befriedigenden Ergebnissen geführt. Im Gegensatz dazu beschreiben S. A. Iofa und B. I. Petrow[6])

[1]) Ztschrft. f. Elektrochem. **41**, 550 (1935). — [2]) Congr. Chim. ind. Bruxelles **15**, II, 1068 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2105 (1936). — [3]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **44**, 113 (1925); vergl. diese Ztschrft. **80**, 206 (1930). — [4]) Boll. uff. R. Staz. sperim. Ind. Pelli Materie concianti **13**, 305 (1935). — [5]) H. T. S. Britton und E. N. Dodd, Journ. of Chem. Soc. (London) 1931, S. 829. — [6]) Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 728 (1934); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3100 (1936).

eine solche Elektrode, die in Lösungen, die von „Elektrodengiften" frei sind, zur p_H-Messung brauchbar erscheint. Es wird eine auf 2—3 Millivolt genaue lineare Abhängigkeit des Potentials von der Wasserstoff-Ionen-Konzentration und ein Temperaturkoeffizient von $0{,}0012 + 0{,}26 \cdot p_H$ Volt je Grad festgestellt. Die Größe b der Potentialgleichung soll in den meisten Fällen von der Bearbeitung des Elektrodenmaterials unabhängig sein.

Im Verlauf ihrer Untersuchungen (über die oben z. T. schon berichtet worden ist) haben D. N. Metha und S. K. Kulkarni Jatkar[1]) auch das Wismut auf seine Brauchbarkeit als Elektrodenmetall zur p_H-Bestimmung geprüft. Die aus reinem kristallisierten Wismut bestehende Elektrode wurde im Gegensatz zur Antimonelektrode nicht poliert; sie zeigt ohne künstliche Oxydation auf der Oberfläche Interferenzfarben, die auf eine Schicht von Bi_2O zurückgeführt werden. Die Verfasser geben für diese Elektrode einen linearen Zusammenhang zwischen p_H und EMK an: $e = -0{,}2300 + 0{,}06011 \cdot p_H$ (gültig für 30° und ein p_H zwischen 5,0 und 7,4, gegen die gesättigte KCl-Kalomelelektrode gemessen). Der Temperaturkoeffizient soll 0,0015 Volt je Grad betragen.

Elektroden aus Tellur sind nach Untersuchungen von G. A. Bravo[2]) für p_H-Messungen nicht zu empfehlen, da die mit ihnen ermittelten Potentialwerte starke Schwankungen zeigen. Dagegen scheinen sie, bestimmte Arbeitsbedingungen vorausgesetzt, zum potentiometrischen Titrieren nicht ungeeignet.

Für alkalische Lösungen, in denen die Chinhydronelektrode versagt, schlagen T. C. Hernden und H. A. Webb[3]) eine „Benzaldehydelektrode" vor, mit der leidlich reproduzierbare Potentialwerte erzielt wurden. Die Unsicherheit der Messungen wird in allen Fällen mit weniger als 0,5, bei etwa 50% der Bestimmungen sogar mit weniger als 0,1 p_H angegeben. Die Anordnung ist dieselbe wie bei der Chinhydronelektrode (Platindraht als Meßelektrode — Salzbrücke — Kalomelelektrode), es wird lediglich die Probe statt mit Chinhydron mit 1% ihres Volumens an Benzaldehyd versetzt. Die Verfasser wenden mechanische Rührer mit 1200 Umdrehungen je Minute an; Auswertung der Meßzahlen erfolgt mittels empirisch zu ermittelnder Eichkurve. Die Potentialwerte des Gebietes zwischen p_H 9 und 14 sollen am besten zu reproduzieren sein. Grundsätzlicher Unterschied gegenüber der Chinhydronelektrode: die Irreversibilität des Benzaldehydsystems.

Ein ausführliches Sammelreferat über p_H-Messung mittels Glaselektrode von K. Schwabe[4]) führt in anschaulichster Art in die Grundlagen und die Technik dieses Verfahrens ein. Die verschiedenen Elektrodenformen, Schaltungen und erforderlichen Meßgeräte, die Potentialbildung und ihre Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren, insbesondere der Beschaffenheit des Elektrodenglases, die Grenzen der Anwendbarkeit

[1]) Journ. Indian Inst. Sci. Ser. A. **18**, 109 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3100 (1936). — [2]) Annali Chim. Appl. **26**, 162 (1936). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **56**, 2500 (1934). — [4]) Ztschrft. f. Elektrochem. **41**, 681 (1935).

und Fehlerquellen werden eingehend behandelt. In einem kurzen Hinweis auf besonders wichtige Anwendungsgebiete der Glaselektrode und einer Zusammenstellung der 61 vom Verfasser berücksichtigten Arbeiten findet der Bericht eine zweckmäßige Ergänzung. Von demselben Verfasser[1]) sei in diesem Zusammenhang auch eine ganz knapp gefaßte Einführung in das Gesamtgebiet der p_H-Messung erwähnt, die in gleicher Anschaulichkeit, auf wenigen Seiten von den Grundlagen des p_H-Begriffs an bis zu speziellen Elektrodenformen fortschreitend, auch dem Nichtfachmann einen guten Überblick vermittelt. Ebenso instruktiv sind die beigefügten Abbildungen.

J. H. Highberger[2]) beschreibt eine für das Arbeiten mit der Glaselektrode zweckmäßige Gefäßform. Die Hauptgesichtspunkte, die zur Konstruktion des nebenstehend wiedergegebenen Apparates (Abb. 33) geführt haben, sind: Schutz der empfindlichen Elektrode und möglichst geringer Verbrauch an Analysenlösung. Der Aufbau des Apparates ist aus der Abbildung ohne weiteres ersichtlich. Bei der Messung sind das Gefäß D und das Rohrstück links vom Hahn B mit gesättigter KCl-Lösung, das Meßgefäß A durch den trichterförmigen Ansatz F mit Analysenlösung gefüllt. Der einfach rechtwinklig gebohrte Hahn B befindet sich in der in der Abbildung ausgezeichneten Stellung in „Meßstellung", wobei die Flüssigkeitshaut zwischen den Schliffen für die Stromleitung ausreicht. Durch geeignetes Drehen können sowohl die Gefäße D und E, als auch A unabhängig voneinander entleert und gespült werden. Nach Gebrauch wird die innere Bezugselektrode entfernt und in 0,1 n-Salzsäure aufbewahrt, während die empfindliche Glaselektrodenkugel, durch Verschlußstopfen gegen Staub geschützt, im Elektrodengefäß verbleibt. Abmessungen der Gefäßteile: A 30 × 90 *mm*, D 30 × 120 *mm*, E 35 × 130 *mm*. Eine ähnliche, aber in manchen Punkten noch weniger vorteilhafte Anordnung hat der gleiche Verfasser gemeinsam mit F. D. Thayer[3]) bereits früher beschrieben.

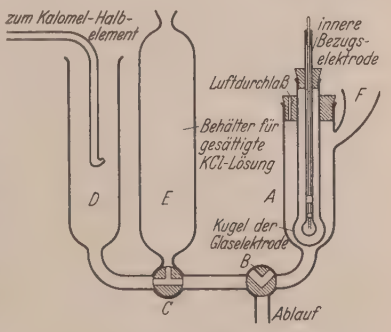


Abb. 33.

Hinsichtlich der Frage über die Verwendbarkeit der Glaselektrode in alkalischen Lösungen ist anzugeben, daß D. Burton und J. Bateson[4]) für $p_H < 11$ sehr gute Übereinstimmung finden zwischen den mit der Glas- und den mit Wasserstoffelektrode gemessenen Werten. Oberhalb p_H 11 werden mit der Glaselektrode kleinere Potential-

[1]) Wochenbl. f. Papierfabrik. Sonder-Nr. 24 (1936). — [2]) Journ. Americ. Leather Chemists Assoc. **31**, 32 (1936). — [3]) Journ. Americ. Leather Chemists Assoc. **30**, 339 (1935). — [4]) Journ. int. Soc. Leather Trades Chemists **19**, 306 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2249 (1935).

werte als mit der Wasserstoffelektrode erhalten; die Abweichung zwischen beiden nimmt mit steigendem p_H-Wert zu.

Besondere Anwendungsgebiete. Für die p_H-Bestimmung des Leders gibt E. L. Wallace[1]) der Glaselektrode den Vorzug vor der leicht zu vergiftenden, weniger einfach zu handhabenden und dabei mehr Zeitaufwand erfordernden Wasserstoffelektrode. Als Meßgerät dienen dem Verfasser ein in 0,5 Millivolt unterteiltes Potentiometer, ein Galvanometer von $5 \cdot 10^{-10}$ Amp. Empfindlichkeit, einer Schwingungsperiode von 6 Sekunden und einem Dämpfungswiderstand von 10000 Ohm, als Bezugselektrode eine gesättigte KCl-Kalomelelektrode. Die verwendete Meßanordnung wird eingehend beschrieben und abgebildet. Zur Umrechnung der abgelesenen Potentiale auf p_H ist eine öftere Eichung erforderlich, wobei es jedoch genügt, den Potentialwert einer einzigen bekannten Pufferlösung zu bestimmen. Von dieser aus können dann andere Potentiale mittels der bekannten Abhängigkeit (58 Millivolt je p_H-Einheit) umgerechnet werden. Die Zuverlässigkeit der Glaselektrode wird durch eine größere Reihe von Kontrollmessungen mittels Wasserstoffelektrode bewiesen, bei denen auf wenige Hundertstel-p_H übereinstimmende Werte gefunden wurden. Arbeitsvorschrift für die Lederbestimmung: 5 *g* analysenfertiges Leder werden in einem Kolben mit 100 *ccm* destilliertem Wasser übergossen; der Kolben wird darauf fest verschlossen, sofort geschüttelt und 4 Stunden stehen gelassen. Darauf wird nochmals geschüttelt, 10 Minuten absitzen gelassen und der dekantierte Auszug mit der Glaselektrode gemessen.

L. R. Parks und C. R. Barnes[2]) benutzen die Glaselektrode zur p_H-Bestimmung in Milchprodukten (Vollmilch, Buttermilch, Rahm, Creme, Butterserum). Auch hier stimmen die Meßergebnisse außerordentlich gut mit Werten überein, die vergleichsweise mittels Wasserstoff- und (vergoldeter) Chinhydronelektrode bestimmt wurden (Abweichung $< 0{,}01$ p_H). Zur Potentialmessung verwenden die Verfasser ein Röhrenvoltmeter, als Elektrode einen der Angabe von G. R. Robertson[3]) entsprechenden kugelförmigen Typ in der folgenden Schaltung:

Hg HgCl, KCl gesätt. unbek. | 0,1 n-KCl gesätt., HgCl Hg
Lösg. | HCl
↑
(Glasmembran)

Die Eichung, bezw. Kontrolle der Glaselektrode erfolgt durch Messen einer bekannten Phthalat-Pufferlösung. (Die p_H-Bestimmung der gleichen Milchprodukte mittels der Antimonelektrode liefert ungenaue, nämlich um 0,3 bis $0{,}6_5$ p_H zu niedrige Werte; die Verfasser machen hierfür die Bildung von Antimon-Lactat-Komplexen verantwortlich.)

Handelt es sich speziell um die p_H-Bestimmung von venösem Blut, so kann man sich nach I. Harris, E. L. Rubin und W. J. Shutt[4])

[1]) Journ. Americ. Leather Chemists Assoc. **30**, 370 (1935). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 71 (1935). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 5 (1931). — [4]) Journ. of Physiol. **81**, 147 (1934).

einer Sonderausführung der Glaselektrode nach R. E. Haward und Ph. T. Kerridge[1]) bedienen; die Verfasser entwickeln zugleich eine zweckmäßige Meßtechnik.

Für Aciditätsmessungen von Tannintinten ist die Anwendung elektrometrischer Verfahren unerläßlich. H. A. Bromley[2]) hält hier die Chinhydron- und die Wasserstoffelektrode wegen der verwickelten Zusammensetzung des Untersuchungsmaterials für bedenklich; auch für diesen Zweck scheint sich aber bei Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln die Glaselektrode durchaus zu bewähren. Die Mitteilung enthält eine Fülle von praktischen Erfahrungen und technischen Einzelheiten über Aufbau und Betrieb eines Glaselektroden-Röhrengeräts im allgemeinen; der Bericht muß sich darauf beschränken, diesen kurzen Hinweis auf die Originalarbeit zu geben. R. Klockmann.

Gasanalyse. Für die Analyse von Rauchgasen, die keine Kohlenwasserstoffe enthalten, haben H. Schwiedessen und G. Barth[3]) folgenden neuartigen Analysengang empfohlen. Das Rauchgas wird mit Luft gemischt, die Kohlensäure mit Kalilauge absorbiert, der Gasrest über eine glühende Platinspirale geleitet, die Volumenverminderung bestimmt, die gleichzeitig aus Kohlenoxyd gebildete Kohlensäure absorbiert, Wasserstoff zugegeben und der Gasrest nochmals verbrannt. Man kann somit unter Berücksichtigung der Volumenkontraktionen genau den Gehalt des Gases an Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sauerstoff errechnen. Bei der bisherigen Art der Durchführung der Absorptionsanalyse soll die Fehlermöglichkeit bestehen, daß der Sauerstoff nur unvollkommen absorbiert und daher als Kohlenoxyd bestimmt wird.

Für die tragbaren Gasuntersuchungsgeräte hat H. Müller-Neuglück[4]) verschiedene Verbesserungen empfohlen. Für die Kohlenoxydabsorption stellt die Jodpentoxyd-Oleumaufschlämmung das beste Reagens dar. Es ist jedoch zweckmäßig, zur Vermeidung einer Bruchgefahr die Pipette mit einem Schutzgehäuse aus Aluminiumblech zu umgeben und den Zwischenraum mit einer Mischung von Holzmehl und Kieselgur auszufüllen. An Stelle der leicht brüchig werdenden Gummiblasen zum Schutz der Absorptionslösungen wird die Anbringung eines Glasgefäßes mit vier kugelförmigen Erweiterungen nach Art der Blasenzähler empfohlen. Ferner hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Einrohrmeßbürette durch eine solche in Zweiröhrenform zu ersetzen, wodurch bei gleicher Meßgenauigkeit eine wesentliche Platzersparnis erzielt wird, da die Bürettenhöhe von 70 auf etwa 43 *cm* herabgesetzt wird. Die beiden Glasröhren mit gleichem Durchmesser sind oben und unten zusammengeschmolzen: die eine trägt eine Einteilung in 0 –50 *ccm* mit 0,1 *ccm*-Unterteilung; die abgelesenen *ccm* müssen natürlich verdoppelt werden. Die geringere Bürettenlänge bewirkt ferner, daß der durch das Nachlaufen von Sperrflüssigkeit entstehende Fehler wesentlich kleiner ist.

[1]) Biochemical Journ. **23**, 600 (1929). — [2]) Analyst **60**, 533 (1935). — [3]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **8**, 15 (1934/35). — [4]) Brennstoffchemie **16**, 129 (1935).

Bei der Analyse von Gasen, die keine Kohlenwasserstoffe enthalten, im Orsatapparat haben A. C. Egerton und F. L. Smith[1]) an Stelle von Wasser Anilin als Absperrflüssigkeit genommen. Der Dampfdruck des Anilins kann vernachlässigt werden; es bildet sich ein flacher Meniskus aus, es bleiben keine Tröpfchen an den Wandungen haften und die Löslichkeit von Sauerstoff sowie von Kohlensäure in Anilin ist sehr gering.

Ein Untersuchungsgerät für Kohlenoxydbestimmungen in Luft hat A. Bech[2]) kürzlich beschrieben. Das Prinzip der Methode beruht darauf, daß das Kohlenoxyd bei 150° über Jodpentoxyd oxydiert und das freigewordene Jod anschließend von einer eingestellten Arsenitlösung absorbiert wird. Die Heizung des Reaktionsrohres erfolgt in einem Luftbad. Einzelheiten über den Bau des Gerätes sind in der Originalarbeit nachzulesen.

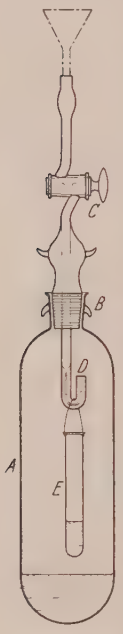


Abb. 34.

Untersuchungen von Astapenja, Wapnik und Selkin[3]) über den Einfluß der Oberfläche des Jodpentoxyds auf die Oxydationsgeschwindigkeit des Kohlenoxyds ergaben, daß die sich widersprechenden Literaturangaben über die zweckmäßigste Oxydationstemperatur darauf zurückzuführen sind, daß das Oxydationsmittel selbst verschieden angewendet wird. Untersucht wurden gewöhnliches und in feiner Verteilung auf Asbest niedergeschlagenes Jodpentoxyd. Bei der Bestimmung geringer Kohlenoxydkonzentrationen wird am besten die zweite Form des Präparates angewendet, wobei ebenfalls eine vollständige Oxydation erzielt wird.

Die Methode von E. Schulek[4]) zur Bestimmung geringer Sauerstoffmengen in Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd und Methan ist von G. Meyer und W. L. Ghijsen jun.[5]) wie folgt abgeändert worden. Die Bestimmung wird in einem Absorptionsgerät durchgeführt, das Abb. 34 wiedergibt. Dieses besteht zunächst aus einem Gefäß A von bekanntem Volumen mit Schliff B, in den der Aufsatz C eingesetzt werden kann. Dieses Rohr C mündet bei D in eine umgebogene Capillare. An diese wird mit einem Platindraht das Röhrchen E angehängt, das 5 *ccm* alkalische Jodkaliumlösung (2 Gew.-Teile Kaliumhydroxyd, 1 Teil Kaliumjodid, 4 Teile Wasser) enthält. In A werden 5 *ccm* Manganochloridlösung nach L. W. Winkler[6]) und 100 *ccm* Wasser eingefüllt. Nunmehr pumpt man das Gerät unter Erwärmen auf 50° vollkommen luftleer, läßt auf Raumtemperatur abkühlen, öffnet den

[1]) Journ. Scient. Instrum. **11**, 28 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 3371 (1934). — [2]) Ann. Hyg. publ. ind. sociale [N. S.] **11**, 376 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 3888 (1934). — [3]) Chem. Journ. Ser. A. Journ. allg. Chem. (russ.) **3** (65) 839 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 96 (1934). — [4]) Diese Ztschrft. **68**, 22 (1926). — [5]) Chem. Weekbl. **32**, 373 (1935). — [6]) Diese Ztschrft. **53**, 665 (1914).

Hahn, so daß das zu untersuchende Gas einströmt, schließt den Hahn, bestimmt Druck und Temperatur, kippt das Gerät zwecks Vermischung der beiden Lösungen, schüttelt kräftig durch, läßt von C aus 10 *ccm* Salzsäure (D 1,16) zulaufen und titriert das freigewordene Jod nach Öffnen des Schliffes B mit Thiosulfat.

Bei einem Gerät für die Bestimmung von Kohlendioxyd, das M. H. Hey[1]) konstruiert hat, wird die Kohlensäure zunächst mit einer Mineralsäure in Freiheit gesetzt, in Baritlauge absorbiert und das gebildete Bariumcarbonat unter völligem Ausschluß einer Berührung mit Luft filtriert und gewaschen. Bei entsprechender Verkleinerung ist das Gerät auch für die Mikroanalyse verwendbar. Bei einer Einwage von 0,26 *g* Calciumcarbonat betrug der Fehler nur + 0,0002 bis + 0,0004 *g* Kohlensäure. Andere flüchtige Säuren, abgesehen von Fluorwasserstoffsäure, stören hierbei nicht; die Fluorwasserstoffsäure muß in einem Parallelversuch colorimetrisch bestimmt werden, so daß man den Versuchswert entsprechend korrigieren kann.

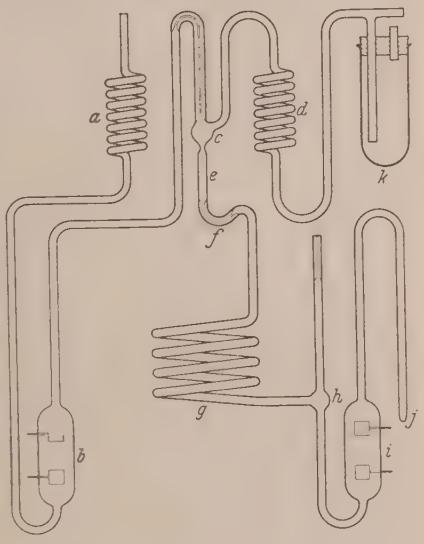


Abb. 35.

Für die laufende Bestimmung geringer Konzentrationen Kohlensäure (0,1—1%) hat sich nach einer Mitteilung von A. S. Smith[2]) ein Gerät als sehr zweckmäßig erwiesen, dessen Aufbau in Abb. 35 schematisch wiedergegeben ist. Die Absorption der Kohlensäure wird mit einer 0,025 n-Kalilauge vorgenommen, die aus einem 20 *l*-Gefäß durch eine in einem Thermostaten befindliche Spirale a nach der Leitfähigkeitsmeßzelle b fließt. Daraufhin tropft die Lösung mit gleichbleibender Geschwindigkeit nach c, trifft darin mit dem Gas zusammen, das in der Spirale d, die in einem Thermostaten angeordnet ist, auf die gleiche Temperatur gebracht worden ist. Gas und Lösung werden über e nach der Capillare f und durch die Spirale g nach der Erweiterung h geführt, in der Entmischung eintritt. Die Lösung fließt anschließend durch die Meßzelle i und tropft schließlich bei j ab. Die Einhaltung einer gleichbleibenden Gasgeschwindigkeit wird mittels der Vorlage k erreicht. Die Bestimmung der Leitfähigkeitsänderung erfolgt in der üblichen Weise mit der Wheatstoneschen Brückenschaltung.

[1]) Mineral. Mag. Journ. mineral. Soc. **24**, 76 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2704 (1935). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 293 (1934).

Als bestes Reagens auf Spuren von Schwefelwasserstoff hat sich nach Untersuchungen von J. B. Littlefield, W. P. Yant und L. B. Berger[1]) ein mit Silbercyanid überzogenes, aktiviertes Aluminiumoxyd erwiesen. Für die Herstellung dieses Reagenses werden die Aluminiumoxydgranalien nach Tränken mit einer 4%igen Silbernitratlösung $1^1/_2$ Stunden lang bei 105° getrocknet, daraufhin wenige Minuten lang in eine 40%ige Natriumcyanidlösung gelegt und nochmals bei der gleichen Temperatur getrocknet. Die Haltbarkeit der Granalien beträgt etwa 18 Monate. Zur Prüfung auf Spuren von Schwefelwasserstoff läßt man das zu untersuchende Gas durch ein mit dem Reagens beschicktes Röhrchen streichen. Je nach dem Schwefelwasserstoffgehalt wird dabei eine mehr oder weniger lange Schicht der Granalien braun bis schwarz gefärbt. Die untere Erfassungsgrenze bei dieser Reaktion beträgt etwa 0,0025% bei Temperaturen von — 22 bis + 25°. Unsicher wird das Verfahren erst bei einem Schwefelwasserstoffgehalt von mehr als 0,05% infolge einer zu intensiven Schwarzfärbung des Aluminiumoxyds. Störend wirken ferner Mercaptane, die ebenfalls eine Dunkelfärbung bewirken; CO, CO_2, schweflige Säure, Halogene, Alkoholdämpfe usw. beeinflussen die Versuchswerte dagegen nicht. Die Verwendung von Bleiacetat an Stelle von Silbercyanid oder Ersatz des Aluminiumoxyds durch Silicagel, Bimsstein oder Quarz ist zwar möglich, hat sich aber infolge geringerer Empfindlichkeit nicht als zweckmäßig erwiesen.

Für die Bestimmung des Arsengehaltes in Luft hat O. M. Faber[2]) folgende Methode angegeben. Die aus Schwefel, Ruß, Arsenik und verschiedenen Metallverbindungen bestehenden Rauchteilchen werden photographiert, dann wird die Probe auf 250° erhitzt, wobei das Arsentrioxyd vollständig verdampft. Sämtliche anderen Stoffe bleiben dagegen vollständig zurück. Die Probe wird nach Abkühlen erneut photographiert und die Abnahme der Teilchenzahl durch Auszählen bestimmt.

Die Anwendung einer Laboratoriumspipette zur Absorption im Vakuum zum Nachweis und zur Bestimmung von Gasen und Dämpfen hat R. Gros[3]) beschrieben. Einzelheiten über den Bau und die Handhabung der Pipette für die Bestimmung von Ammoniak in Wasser, von Blut, Harn und Fäkalien, von Schwefelwasserstoff, Cyanwasserstoff und Formaldehyd in Lebensmitteln u. a. m. sind in der Originalarbeit einzusehen. Das Gerät hat sich ferner für die Herstellung kleiner Mengen von frisch destilliertem, kohlensäurefreiem Wasser für biologische Zwecke bewährt.

Für die Schnellbestimmung Kohlenstoff enthaltender Gase und Dämpfe in Luft hat Kohn-Abrest[4]) eine Versuchseinrichtung folgender Art empfohlen. Das aus einem Aspirator entnommene Gas wird zunächst durch Waschen mit Baritwasser von Kohlensäure

[1]) U. S. Dep. Interior. Bur. Mines Rep. Invest. Nr. 3276 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3134 (1935). — [2]) Zentrbl. Gewerbehyg. Unfallverhg. **19**, 214 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 3888 (1934). — [3]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **19**, 156 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 3373 (1934). — [4]) Ann. falsific. **28**, 457 (1935).

befreit und daraufhin durch ein auf 850—900° erhitztes Quarzrohr von etwa 5—7 *mm* lichter Weite und 25 *cm* Länge durchgeleitet. Dabei findet eine Zersetzung und Oxydation dieser Gase zu Kohlensäure statt. Die letztere wird anschließend in Baritwasser absorbiert und nach bekannten Methoden titrimetrisch bestimmt.

Eine vorläufige Mitteilung über eine genaue Methode zur Bestimmung geringer Mengen organischer Stoffe in Gasgemischen hat T. E. Brehmer[1]) veröffentlicht. Die organischen Dämpfe werden durch Überleiten über geeignete Katalysatoren in Gegenwart von Luft zu Kohlendioxyd verbrannt; dieses wird nach der Methode von Y. Kauko[2]) quantitativ bestimmt.

Für spezielle gasanalytische Untersuchungsmethoden, bei denen im Orsatapparat als Absperrflüssigkeit Quecksilber und zur Absorption der ungesättigten Kohlenwasserstoffe Bromwasser Verwendung finden muß, wie bei der Untersuchung der Abgase bei der Kautschuksynthese, hat L. Ssulima[3]) folgende Anordnung empfohlen. Neben der Brompipette wird eine Alkalipipette angebracht; beide stehen über einen Hahn miteinander in Verbindung, so daß die Bromdämpfe sofort aus dem Restgas entfernt werden können.

Für die Analyse von Gemischen gasförmiger Kohlenwasserstoffe, bestehend aus Methan- und Olefinkohlenwasserstoffen haben H. Tropsch und W. J. Mattox[4]) eine Methode entwickelt, die auf folgendem Prinzip beruht. Etwa 500 *ccm* des Gasgemisches werden zunächst durch fraktionierte Kondensation in folgende drei Fraktionen zerlegt: a) bei −195°: Äthan, Äthylen, Propan, Propylen; b) bei −135°: Propan, Propylen, Butan, Butylen; c) bei −105°: Pentan und höhere Homologe. Nach Wiederverdampfung wird von jeder Fraktion das spezifische Gewicht mittels der Stockschen elektromagnetischen Gasdichtewaage bestimmt; die Olefinkohlenwasserstoffe werden durch Absorption mit aktivierter Schwefelsäure (konz. Schwefelsäure mit 1% Silbersulfatgehalt) entfernt. Dann wird erneut mit der Gasdichtewaage das spezifische Gewicht des Restgases bestimmt. Aus diesen Meßwerten kann der Anteil der einzelnen Gase mit befriedigender Genauigkeit errechnet werden. Einzelheiten über die Versuchsdurchführung müssen in der Originalarbeit nachgelesen werden.

Über ein Gerät und eine Verfahrensweise zur Bestimmung der von einer Glasoberfläche adsorbierten Gase und Dämpfe hat R. H. Dalton[5]) kürzlich berichtet. Die Abspaltung der Gase erfolgt in einer Apparatur aus Sillimanit, der bei 1400° im Vakuum noch vollkommen dicht ist, die Analyse der Gase auf Wasserdampf, Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd, Sauerstoff, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Stickstoff (als Differenz) in einer Mikroapparatur.

[1]) Suomen Kemistilekti **8** B, 18 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2553 (1935). [2]) Vergl. diese Ztschrft. **101**, 421 (1935). — [3]) Synthet. Kautschuk (russ.) **3**, 42 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2407 (1935). [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 235 (1934). [5]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 2150 (1935).

Die Frage, ob bei der Entnahme von Wasserproben aus größeren Tiefen mit Hilfe einer Pumpe und eines Schlauches Gasverluste eintreten, haben R. P. Cowles und C. Brambel[1]) nachgeprüft. Zu diesem Zweck wurde vergleichsweise ein Gerät verwendet, mit dem Wasserproben ohne Gasverlust entnommen werden können. Die Vergleichsversuche zeigten Unterschiede von nur 0,0001%. Als Pumpe diente eine gut abgedichtete Zahnradpumpe aus verzinntem Messing und ein gewöhnlicher Gummischlauch.

Eine Waschflasche von hoher Wirksamkeit kann man sich nach einem Vorschlag von A. H. Mc Kinney[2]) auf folgende Weise selbst herstellen. In einem Standglas wird, wie aus Abb. 36 hervorgeht, eine Spirale eingesetzt, in deren tiefstem Punkt ein Loch eingeblasen wird. Das Gas gelangt zunächst durch das senkrechte Eintrittsrohr nach unten und steigt dann in Form einzelner Gasblasen durch die Spirale nach oben, so daß eine intensive Waschung erzielt wird. Die Abdichtung des Stopfens kann durch Paraffin erfolgen.

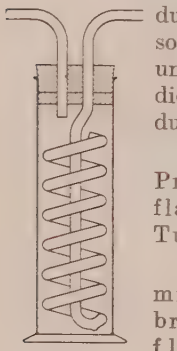


Abb. 36.

Eine auf dem gleichen Prinzip beruhende Waschflasche hat ferner W. D. Turner[3]) beschrieben.

Ein Gaswaschgerät mit nur geringem Verbrauch an Absorptionsflüssigkeit hat A. S. Smith[4]) angegeben. Das Gerät (Abb. 37) besteht aus einem mit einem Gummistopfen verschlossenen Rundkolben, an dessen Hals seitlich ein Überlaufrohr m angesetzt ist. Der Flüssigkeitszulauf erfolgt bei d, die Zuführung des Gases durch die Capillare c; das Gas steigt in Form kleiner Bläschen durch die Spiralwindungen langsam nach oben und wird bei e wieder abgeführt. Gleichzeitig fließt die nahezu verbrauchte überschüssige Absorptionslösung durch m ab. Der Vorteil der Spirale besteht vor allem darin, daß ein höherer Druckverlust vermieden wird. Das Gerät hat sich bei der Absorption der Kohlensäure aus einem Gas mit 70% CO_2-Gehalt im Dauerbetrieb gut bewährt.

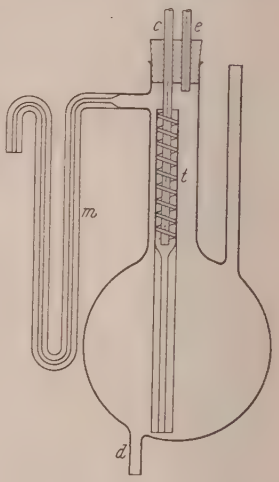


Abb. 37.

H. Brückner.

[1]) Science **81**, 48 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2703 (1935). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 258 (1934). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 444 (1935). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 279 (1934).

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

C. Mahr.

Halogene. Die bekannte und schon oft bearbeitete Methode zur qualitativen Trennung von Chlor-Ion und Brom-Ion auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Silberverbindungen in verdünntem Ammoniak wurde erneut von Th. B. Smith[1]) bearbeitet. Da durch die Behandlung mit Ammoniak auch stets etwas Silberbromid in Lösung geht, so setzt der Verfasser zum Filtrat vom Silberbromid eine Mercurinitratlösung zu, die durch die Bildung der komplexen $HgBr_3$-Ionen die Bildung einer Chlor vortäuschenden AgBr-Trübung verhindert. Handelt es sich um den Nachweis von sehr kleinen Mengen Chlorid, so verwendet der Verfasser eine Nicotin-Pufferlösung. Da wir in der Mangandioxydmethode von I. E. Orlow[2]) bereits eine zuverlässige Trennungsmöglichkeit von Chlorid und Bromid haben, sei bezüglich der sehr ausführlichen Arbeitsvorschrift auf das Original verwiesen.

W. M. Peschkowa und E. S. Prshewalski[3]) fassen die an sich bekannte Methodik zur Prüfung von Kaliumjodid auf Chlor wie folgt zusammen: Man löst 1 *g* KJ in 50 *ccm* Wasser, setzt 5 *ccm* Schwefelsäure (D 1,10) und 4 *ccm* 5%ige Kaliumpermanganatlösung zu und schüttelt kräftig durch. Darauf tropft man zur Zerstörung des Permanganatüberschusses 5—6 Tropfen Perhydrol zu und schüttelt wieder kräftig. Von der auf 60 *ccm* gebrachten Flüssigkeit werden 30 *ccm* abfiltriert, in einem Scheidetrichter mittels Benzols vom Jod befreit und auf 100 *ccm* aufgefüllt. In der nun farblosen Lösung bestimmt man durch Zusatz von 1 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung das Chlor-Ion nephelometrisch. Ausgehend von der Beobachtung, daß Ferrocyanid von freiem Chlor oxydiert wird, nicht aber von Hypochlorit, entwickelt C. F. Tsoumerka[4]) ein Verfahren zum Nachweis von freiem Chlor in Hypochloriten.

Die bekannten Verfahren der Chloratbestimmung in den Alkalichloraten, wie die Oxydation von Bromid zu Brom, die Bestimmung mit Mohrschem Salz oder die Fällung des Chlors nach dem Erhitzen, geben nach A. Ensink und J. J. Hofmann[5]) übereinstimmende Ergebnisse. Die beiden Verfasser schlagen als weitere Arbeitsweise vor, die Chlorate mit einer Lösung von schwefliger Säure zu zerstören und die gebildeten Chloride nach Volhard zu titrieren. Bestimmt man außerdem das Sulfat gravimetrisch oder den Gehalt der Lösung von schwefliger Säure jodometrisch, so hat man dadurch zwei Kontrollmöglichkeiten.

L. J. Curtman und H. Schneiderman[6]) benutzen zum Nachweis von Bromiden die Reaktion mit heißer, mäßig konzentrierter Salpetersäure und beschreiben einen Trennungsgang zum Nachweis von Rhodan,

[1]) Journ. of Chem. Soc. (London) 1934, S. 783. — [2]) Diese Ztschrft. **84**, 185 (1931). — [3]) Chem. Journ. Ser. A. Journ. allgem. Chem. (russ.) **3**, 519 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 97 (1934). — [4]) Praktika **10**, 102 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2705 (1935). — [5]) Pharm. Weekbl. **72**, 950 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3681 (1935). — [6]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **54**, 158 (1935).

Jod, Brom und Chlor nebeneinander. Zum Bromnachweis versetzen sie 3 *ccm* der zu prüfenden Lösung mit 3 *ccm* konz. (15 m-) Salpetersäure und erhitzen das Gemisch 2 min lang in einem kochenden Wasserbad. Nach dem Abkühlen schütteln sie mit 1 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff in einem Gefäß mit Glasstopfen kräftig durch. Gelb- oder Braunfärbung des Tetrachlorkohlenstoffs zeigt die Anwesenheit von Brom an. Da Rhodanid bei dieser Reaktion stört, schreiben sie für diesen Fall folgende Arbeitsweise vor: Die durch Kobaltnitrat von Ferri- und Ferrocyanid, Sulfid und Cyanid befreite Lösung, die noch Rhodanid, Jodid, Bromid und Chlorid enthält, versetzt man, nachdem man sie mit verdünnter Salpetersäure angesäuert hat, tropfenweise mit 0,25 m-Silbernitratlösung, bis die Fällung vollständig ist. Dann gibt man $^1/_{10}$ des Volumens konz. Salpetersäure hinzu, erhitzt langsam bis fast zum Sieden und läßt abkühlen. Man filtriert ab, wäscht gut aus und bringt nun zum Nachweis des Rhodans etwa $^1/_4$ des Silberhaloidniederschlags in ein Reagensglas, kocht ihn darin mit 5 *ccm* einer 5%igen Kochsalzlösung auf, läßt abkühlen und fügt zu der überstehenden Flüssigkeit 1 *ccm* verdünnte Salzsäure und 5 Tropfen einer 0,5 m-Ferrichloridlösung. Eine Rotfärbung beweist die Anwesenheit von Rhodan. Zur Zerstörung des Rhodans bringt man den anderen Teil des Silberniederschlags, bei geringen Mengen notfalls mitsamt dem Filter, in einen Porzellantiegel und erhitzt zur dunklen Rotglut, bis alles Rhodan zerstört ist, was etwa 15—20 min in Anspruch nimmt. Den verbleibenden Rückstand der Silberhalogenide schließt man in bekannter Weise mit 2 *g* gekörntem Zink und 10 *ccm* 1,5 m-Schwefelsäure auf, filtriert ab und prüft die Filtrate auf die Halogene. Zum Jodnachweis fügt man zu einem Teil dieses Filtrates 3 *ccm* 3%ige Wasserstoffsuperoxydlösung und etwas Tetrachlorkohlenstoff hinzu. Jod ist an der Violettfärbung zu erkennen. Zum Bromnachweis verfährt man bei Abwesenheit von Jod wie anfangs beschrieben, andernfalls vertreibt man das Jod zuerst durch Kochen mit Schwefelsäure und chlorfreiem Natriumnitrit. Zum Chlornachweis vertreibt man das Brom durch längeres Kochen mit der Hälfte des Volumens an konz. Salpetersäure, worauf Chlorid durch Silbernitrat nachweisbar ist. Am Ende ihrer Arbeit machen die Verfasser darauf aufmerksam, daß die geringe Empfindlichkeit des Bromnachweises in der gewöhnlichen qualitativen Analyse auf die nur unvollständige Umsetzung schwerlöslicher Bromide mit kochender Sodalösung zurückzuführen ist. Ch. Lepierre[1]) hält das Verfahren von F. Hartner[2]) für unzuverlässig. Er empfiehlt daher, die Arbeitsweise von G. Denigès und L. Chelle[3]) in etwas abgeänderter Form anzuwenden: Die Bestimmung erfolgt durch Zusatz von Kaliumchromatlösung und Salzsäure, Eintauchen des Gemisches in Wasser von 15°, langsame Zugabe von Schwefelsäure und Fuchsinreagens, worauf man nach 30 min Chloroform zusetzt und die auftretende Färbung

[1]) Rev. Chim. pura appl. [3] **10**, 49 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 597 (1936). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **97**, 209 (1934). — [3]) Ann. Chim. anal. appl. **23**, 81 (1918); vergl. diese Ztschrft. **67**, 72 (1925/26); siehe auch J. Frezouls, vergl. diese Ztschrft. **103**, 208 (1935).

mit Standardproben vergleicht. Während S. K. Tschirkow und A. I. Spikelman[1]) den Bromidgehalt von Kalium-, Natrium- oder Magnesiumchloridlösungen durch potentiometrische Titration mit Hypochloritlösung ermitteln, deren Titer sie unter gleichen Bedingungen einstellen, empfiehlt F. P. Sorkin[2]) als sicherste und bequemste Methode zur Bestimmung kleiner Brommengen bei Gegenwart von viel Chlor das Verfahren von J. H. van der Meulen (Oxydation des Bromids zu Bromat mittels Hypochlorits und jodometrische Bestimmung des Bromates). Er konnte die Genauigkeit dieser Methode durch eigene Untersuchungen bestätigen. Fr. L. Hahn[3]) konnte feststellen, daß die oft zu beobachtende Potentialänderung eines Kalomel-Halbelementes auf der Anwesenheit von Bromid in dem zur Füllung der Kalomelelektrode benutzten Kaliumchlorid beruht. Kombiniert man eine reine Normal-Kalomelelektrode mit einer solchen, deren Flüssigkeit bekannte Mengen von Bromid enthält (wobei man zweckmäßig eine Anordnung wie die in der Originalabhandlung abgebildete wählt), so ergibt sich bei Anwesenheit von 0,1 Molprozent Kaliumbromid eine Potentialdifferenz von 3 Millivolt, bei 1 Molprozent Kaliumbromid sogar eine solche von 12,8 Millivolt. Im Laufe einiger Tage sinkt diese EMK etwa auf die Hälfte. Man kann nun nach Fr. L. Hahn diese Eigenschaft der Kalomelelektrode zur Bestimmung von Bromid in Chloridlösungen benutzen. Man kombiniert eine Kalomelelektrode, die mit einem fein ausgezogenen und mit Agar gefüllten Heber versehen ist, mit einer Kalomelelektrode, deren Elektrolyt aus einem Gemisch von Kaliumchlorid und -bromid besteht und außerdem je 1 Tropfen einer Phosphatpufferlösung vom p_H-Wert 6 und einer 0,01 n-Quecksilber1-perchloratlösung enthält. Die EMK dieser Kette wird nach der Kompensationsmethode auf 0,2 Millivolt genau gemessen. Durch Vergleich mit Lösungen bekannten Bromidgehaltes lassen sich die Zusammensetzungen unbekannter Lösungen in wenigen Minuten ermitteln.

Bekanntlich tritt die Blaufärbung der Stärke mit geringen Mengen freien Jods nur dann auf, wenn gleichzeitig Jodide anwesend sind. Diese Erscheinung benutzt A. Vassiliou[4]) zum empfindlichen Nachweis von Jodid. 5 *ccm* der zu untersuchenden Lösung versetzt man mit 1 *ccm* einer Lösung von 0,1 *g* Jod in 10 *ccm* Natronlauge und 1000 *ccm* Wasser, ferner mit 3 Tropfen etwa n-Salzsäure und 2 Tropfen 1%iger Stärkelösung. Eine Blaufärbung zeigt Jodid noch bis zu einer Grenzkonzentration von 1:1000000 an. Trinkwasser wird nach Alkalisierung mit Soda auf die Hälfte eingedampft und nach der Filtration in der beschriebenen Weise untersucht. Sind Chlorate, Bromate oder Jodate anwesend, so werden nach A. Vassiliou[5]) 10 *ccm* der neutralen Lösung in einem Mischcylinder von 20 *ccm* Inhalt mit 2 *ccm* einer 0,05%igen Lösung von Jod in Chloroform versetzt. Man schüttelt nun vorsichtig etwa 20mal um,

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **7**, 1270 (1934); durch Chem. Zentrbl **106**, II, 1408 (1935). — [2]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **7**, 852 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2981 (1935). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 2537 (1935). — [4]) Praktika **7**, 349 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 2982 (1933). — [5]) Praktika **8**, 324 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 287 (1934).

ohne das Chloroform in kleine Tröpfchen zu zerteilen. Dann gibt man 3 Tropfen einer frisch bereiteten 1%igen Stärkelösung zu und schüttelt den Cylinder wieder etwa 4mal. Bei Gegenwart von Jodid ist die wäßrige Schicht nunmehr blau gefärbt, eine Violettfärbung kann auch durch andere Salze bewirkt sein und ist also nicht für die Gegenwart von Jod beweisend. Die *Grenzkonzentration* wird mit etwa 1:750000 angegeben. Nach I. Orlow und Z. Kaganowa[1]) wird zur Jodbestimmung in jodhaltiger Aktivkohle die Substanz mit Natriumsulfit und Wasser zerrieben, gekocht und daraufhin in der filtrierten Lösung das Jod-Ion in Gegenwart von Ammoniumcarbonat unter Verwendung von Eosin-Natrium als Indikator mit Silbernitratlösung titriert.

R. Uzel[2]) veröffentlicht eine argentometrische Jodidbestimmung mit Cinchoninwismutnitrat als Indikator. Dieses bildet mit Jodiden einen roten Niederschlag, der durch Silbernitrat unter Entfärbung zersetzt wird. Zur Herstellung des Indikators löst man 2,33 *g* Bi_2O_3 in 10 *ccm* heißer, konz. Salpetersäure, verdünnt die Lösung etwas, gibt 2,94 *g* Cinchonin und 0,1 *g* Harnstoff hinzu und füllt die klare Lösung auf 100 *ccm* auf. Von diesem Indikator setzt man eine geringe Menge zu der zu titrierenden Jodidlösung hinzu und läßt Silbernitrat bis zum Verschwinden der Rotfärbung zufließen. In Gegenwart von Chlorid und Bromid ist Isopropylalkohol zuzusetzen. Die Jodbestimmung ist dann auch bei 20fachem Überschuß dieser Halogenide noch genau genug. Die Originalvorschrift enthält noch ähnliche Angaben für die Bestimmung des Jods in Gegenwart von Cyanid, Rhodanid, Ferro- und Kobalticyanid und Nitroprussiat.

R. L. Andrew und J. L. Mandeno[3]) fanden bei der Jodbestimmung im jodierten Kochsalz nach der Methode von Th. v. Fellenberg[4]) (Oxydation des Jods mit Bromwasser zu Jodat und jodometrische Titration des Jodates) keine quantitativen Ergebnisse, als sie Mischungen bekannten Gehaltes untersuchten. Sie fanden die Fehlerquelle in einem zu großen Säuregehalt der Lösung, denn nach der Gleichung:

$$KJ + 3\,Br_2 + 3\,H_2O \rightleftarrows KJO_3 + 6\,HBr$$

ist die Bildung des Jodates in starker saurer Lösung wieder teilweise rückgängig zu machen. Die Verfasser empfehlen daher, die Lösung nicht mit einem Überschuß an Säure zu versetzen, sondern nur grade eben sauer gegen Methylorange zu machen, dann das Bromwasser hinzuzufügen, zu kochen und erst vor der Titration (mit 0,002 n-Thiosulfatlösung) mit 2 *ccm* n-Salzsäure zu versetzen. Ganz die gleichen Erfahrungen machte J. B. Mc Kean[5]), als er zur Jodbestimmung im Kelp ebenfalls mit Brom oxydierte, verkochte und den geringen Bromrest mit einer Lösung von reinem Phenol in Eisessig entfernte. Er erhielt mit dieser Methode erst dann zuverlässige Ergebnisse, als er die zum Ansäuern benutzte Schwefelsäure durch Essigsäure ersetzte und so die Acidität

[1]) Chem. pharm. Ind. (russ.) 1935, S. 44; durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 119 (1936). — [2]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **5**, 383 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 3088 (1934). — [3]) Analyst **60**, 801 (1935). [4]) Vergl. diese Ztschrft. **86**, 322 (1931). — [5]) Analyst **61**, 11 (1936).

der Lösung herabsetzte. Man wird also künftighin bei dieser wichtigen und viel gebrauchten Methode zur Bestimmung kleiner Jodmengen genau auf den Säuregehalt der Lösungen achten müssen!

Im Rahmen einer Untersuchungsreihe über die Perjodate machen J. R. Partington und R. K. Bahl[1]) einige Angaben über die Bestimmung der Überjodsäure. Diese wird entweder mit einer Mischung von konz. Kaliumjodidlösung und etwas Salz- oder Schwefelsäure [nach C. W. Kimmins[2])] in einem verschlossenen Gefäß etwa $^1/_4$ Stde. lang auf 60° erhitzt, worauf das abgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert wird, oder sie wird durch eingeleitetes Schwefeldioxyd zu Jodid reduziert, das dann als Silberjodid gravimetrisch oder maßanalytisch zu bestimmen ist, und schließlich kann sie noch nach der bekannten Bunsenschen Methode durch Kochen mit konz. Salzsäure umgesetzt werden, worauf man das entwickelte Chlor nach dem Einleiten in Jodkaliumlösung jodometrisch bestimmen kann. Hierbei treten allerdings nach der Gleichung:

$$HJO_4 + 6\,HCl = HOJ + 3\,H_2O + 3\,Cl_2$$

nur drei Sauerstoffatome in Reaktion. C. Mahr.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

O. Frhr. v. Lupin.

Die Methode von Ansbacher zur Bestimmung des Kupfers in organischen Verbindungen unterziehen O. Sheets, R. W. Pearson und M. Gieger[3]) einer kritischen Betrachtung.

Unter den zahlreichen Methoden zur Bestimmung kleiner Kupfermengen in organischen Substanzen gibt diejenige mit Chromotropsäure die besten Resultate. Von St. Ansbacher[4]) ausgearbeitet, hat sie bis jetzt noch keine weite Verbreitung gefunden, obwohl sie auf zahlreiches biologisches Material angewendet werden kann. Die Verfasser haben die Methode bei der Analyse von Vegetabilien und Sirupen angewendet und Ansbacher[5]) und Mitarbeiter analysierten Früchte, Vegetabilien, Milch, Eier, Fleisch und andere tierische Produkte. Die Hauptschwierigkeit an dem Verfahren ist die Erkennung des Endpunktes der Titration mit Chromotropsäure. Die Verfasser haben jedoch diese Schwierigkeit wie folgt überwunden:

Methode. Bei 1—5 *g* Material kann naß verascht werden, während bei größeren Mengen die Trockenveraschung vorzuziehen ist. Bei schwer veraschbaren Substanzen wendet man zweckmäßiger Weise folgende Kombination an:

---

[1]) Journ. of Chem. Soc. (London) 1934, S. 1086. — [2]) Journ. of Chem. Soc. (London) **51**, 356 (1887). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 109 (1935). — [4]) St. Ansbacher, R. E. Remington und F. B. Culp, Ind Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 314 (1931); vergl. diese Ztschrft. **94**, 366 (1933). — [5]) St. Ansbacher, Etude de chimicothérapie de la Tuberculose S. 26 35; E. Cherbuliez und St. Ansbacher, Helv. Chimica Acta **13**, 187 (1930); vergl. diese Ztschrft. **83**, 310 (1931).

Man verascht in einem Quarz- oder Platintiegel bei etwa 450° C. In ungefähr 2½ Stdn. ist die Veraschung beendet. Die Asche wird mit destilliertem Wasser in einen 300 *ccm*-Kjeldahlkolben gespült und der Tiegel mit 10 *ccm* konz. Schwefelsäure nachgewaschen. 10 min lang wird die Asche damit digeriert, wenn nötig unter Zusatz von 1 *ccm* 60%iger Perchlorsäure, und dann in einen 300 *ccm*-Erlenmeyerkolben übergespült.

Das Kupfer wird daraufhin nach Ansbachers Vorschrift mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und wie folgt weiterbehandelt. Der Tiegel mit dem Kupfersulfid wird in die Öffnung eines 50 *ccm*-Erlenmeyerkolbens ungefähr 1,25 *cm* tief eingehängt, damit Verluste bei der Überführung in Kupfernitrat vermieden werden. Auf einem Wasserbad wird die Lösung zur Trockne verdampft.

Ansbacher fand, daß andere Metalle, einschließlich derjenigen der zweiten Gruppe, die Analyse nicht stören.

Bei Verwendung von rauchender Salpetersäure zum Veraschen scheidet sich beim Ausfällen des Kupfers Schwefel aus, der schließlich in Schwefelsäure übergeht. Da die Menge der vorhandenen Säure unbekannt ist, kann man ohne Zuhilfenahme eines Indikators mit Ammoniak nicht neutralisieren. Zu saure und zu alkalische Lösungen geben zu niedrige Werte. Daher sind Schwefelsäure und Perchlorsäure allein geeignet und Salpetersäure nur dann, wenn alle überschüssige Salpetersäure nach dem Digerieren entfernt wird.

Herstellung des Chromotropsäurereagenses: Das Natriumsalz der Nitrosochromotropsäure wird hergestellt durch Lösen von 0,35 *g* Chromotropsäure in 5 *ccm* Wasser unter Hinzufügen von 0,21 *g* Natriumcarbonat, 0,5 *ccm* 2 n-Natriumnitritlösung und einem kleinen Überschuß von verdünnter Essigsäure.

Bestimmung des Kupfers. Zur Feststellung des Endpunktes verwendete man zuerst ein Colorimeter, später kam man ohne ein solches aus.

Zur Einstellung der Chromotropsäure verwendeten die Autoren ein oder mehr Reagensgläser, welche dieselben aliquoten Mengen von Standard- und von unbekannter Lösung enthielten. Um die besten Resultate zu erlangen, verwendete man aliquote Teile von je 5 *ccm*, die 3—15 γ Kupfer enthielten. Zu verdünnte und zu konzentrierte Lösungen ergaben einen schlechten Endpunkt. In einer vorläufigen Titration wird die ungefähre Menge an Kupfer festgestellt, indem man die Chromotropsäurelösung von bekanntem Gehalt in Mengen von 0,1 *ccm* zusetzt. An dem einen Ende der Reihe wird die Farbe purpurn, am anderen Ende deutlich braun sein. Dasjenige Röhrchen, das zuerst einen braunen Farbton aufweist, bezeichnet den Endpunkt der Titration.

Einige Analysenresultate zeigen die Brauchbarkeit dieser abgeänderten Ansbacher-Methode. O. Frhr. v. Lupin.

Über eine etwas abgeänderte Methode zur Zerstörung der organischen Substanz bei der Phosphor- und Schwefelbestimmung berichten E. Cherbuliez und Fr. Meyer[1]). Zahlreiche Phosphor- und Schwefel-

[1]) Helv. Chimica Acta **16**, 613 (1933).

bestimmungen in Caseinen haben die Verfasser veranlaßt, die Art und Weise der Zerstörung der organischen Substanz zu verbessern. Sie verfahren wie folgt:

a) Aufschluß. In einem Kjeldahlkolben zu 500 *ccm* wird 1 *g* der Substanz mit 1 *g* Natriumnitrat vermischt, sodann werden 30 *ccm* rauchende Salpetersäure hinzugefügt. Man verschließt den Kolben mit einem kleinen Trichter und erhitzt den Inhalt langsam mit kleiner Flamme innerhalb 3—4 Stdn. Gegen Ende des Erhitzens ist der Inhalt fast trocken, und es tritt eine plötzliche Verpuffung auf, die aber niemals so stark ist, daß dadurch Verluste bedingt sind. Zu dem schwarzen Rückstand gibt man weitere 30 *ccm* rauchende Salpetersäure, bringt in 2 Stdn. zur Trockne und fügt 10 *ccm* konz. Salzsäure hinzu. Die entstehenden Salze müssen vollständig farblos sein. Nach Zusatz von 50 *ccm* Wasser und 2 *ccm* Salzsäure filtriert man.

b) Bestimmung des Phosphors. Das Filtrat von a) wird mit Ammoniumcarbonat neutralisiert und ein etwa entstehender Niederschlag mit Salzsäure wieder in Lösung gebracht. Nun fügt man 10 *ccm* 20%iger Ammoniumacetatlösung und 2 *ccm* 30%ige Ferrichloridlösung zu, bringt das Volumen auf 300 *ccm*, erhitzt 5 min zum Sieden, filtriert und wäscht mit ammoniumacetathaltigem Wasser aus. Spuren von Calciumsulfat bleiben in Lösung.

Der aus Ferriphosphat und basischem Eisenacetat bestehende Niederschlag wird in 30 *ccm* 25%iger Salpetersäure gelöst und das Phosphat z. B. nach R. Woy[1]) bestimmt.

c) Bestimmung des Calciums. Bei sehr geringen Mengen dampft man das Filtrat von b) auf 100 *ccm* ein, macht mit Ammoniak alkalisch, filtriert, um Spuren von Eisen zu entfernen, und bestimmt im Filtrat das Calcium als Oxalat.

d) Bestimmung des Schwefels. Im Filtrat von c) bestimmt man nach der üblichen Weise den Schwefel als Bariumsulfat.

Zur Kontrolle der Methode wurde ein Blindversuch gemacht.

O. Frhr. v. Lupin.

Über Nachweis und Bestimmung von Orthophenylphenol berichten W. O. Emery und H. C. Fuller[2]). In Anlehnung an den „Lautemannschen Körper", der bei der Reaktion von Jod auf Phenol und Salicylsäure bei Gegenwart von heißer wäßriger Jodlösung entsteht, wurde eine Methode ausgearbeitet, um auch das Orthophenylphenol zu bestimmen. Die entstehende Verbindung von der Formel $C_{12}H_7JO$ ist charakteristisch purpurrot.

In einem 500 *ccm*-Erlenmeyerkolben löst man 200 *mg* Orthophenylphenol in wenig Wasser und einigen Tropfen 10%iger Natriumhydroxydlösung, stellt den Kolben auf ein Wasserbad, fügt 200 *ccm* destilliertes Wasser und 0,2 *g* Natriumbicarbonat zu und erhitzt für einige Minuten. Nun gibt man 0,2 n-Jodlösung in Anteilen von 10 *ccm* zu, bis

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **90**, 165 (1932). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 248 (1935).

nach 15—20 min langem Erhitzen ein Überschuß von Jod vorhanden ist. Mittels schwefliger Säure wird entfärbt; der sich absetzende purpurrote Niederschlag wird durch Dekantieren in einen gewogenen Goochtiegel übergeführt und mit 200 *ccm* destilliertem heißen Wasser ausgewaschen. Der Niederschlag soll während des Auswaschens immer feucht gehalten werden. Bei 100° wird schließlich bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

200 *mg* Orthophenylphenol geben theoretisch 0,3459 *g* Jodderivat $C_{12}H_7JO$. Gefunden wurden 0,3467 *g*, 0,3479 *g* und 0,3466 *g*.

O. Frhr. v. Lupin.

Eine Methode zur Bestimmung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen mittels der Bromid-bromat-Titration geben S. P. Mulliken und R. L. Wakeman[1]) an. Bekanntlich gibt es keine allgemein anwendbare Methode zur Bestimmung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Die beste und einfachste ist diejenige mit Bromid-bromat. Substitutionsreaktionen werden auf ein Minimum beschränkt. A. W. Francis[2]), F. Cortese[3]) und H. S. Davis[4]) haben sich mit dieser Methode befaßt. Die Herstellung der dazu benötigten Lösungen werden bei Francis[2]) beschrieben. Das Verfahren wird wie folgt ausgeführt: Man gibt die berechnete Menge Bromid-bromatlösung in einen 118 *ccm* fassenden Kolben mit Glasstöpsel und fügt 0,5 *ccm* des zu untersuchenden Kohlenwasserstoffs und 15 *ccm* 10%ige Schwefelsäure hinzu. Nach dem Verschließen schüttelt man so lange, bis die Bromfarbe verschwindet, ohne beim Anhalten wiederzukehren. Sollte nach 2 min langem Schütteln das Brom nicht vollständig verschwunden sein, so gibt man 5 *ccm* 15%ige Kaliumjodidlösung zu und titriert das Jod mit 0,2 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung. Im ungekehrten Falle gibt man solange Bromat-bromidmischung in Anteilen von 1 *ccm* zu, bis ein Überschuß von Brom nach 2 min langem Schütteln sichtbar ist.

Die Anzahl der Doppelbindungen kann nach dieser Methode mit genügender Genauigkeit, bei einzelnen Kohlenwasserstoffen sogar quantitativ bestimmt werden. O. Frhr. v. Lupin.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker.

Untersuchung von Butter, Margarine, Tran und anderen Fetten. G. Prange[5]) hat sich mit den Veränderungen befaßt, die das Butterfett durch den Backprozeß und durch den Zusatz von Eisubstanz erfährt. Bei Mürbeteigwaren aus Butter werden durch den Backprozeß folgende Konstanten des Butterfettes erhöht: die Lichtbrechung, die

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 59 (1935). — [2]) Ind. Eng. Chem. **18**, 821 (1926). — [3]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48**, 564 (1929). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 108 (1931). — [5]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **69**, 548 (1935).

Säurezahl, die Reichert-Meißl-Zahl, die Polenske-Zahl, die Buttersäurezahl, die B-Zahl. Die A-Zahl wird dagegen etwas erniedrigt. Polenske-Zahl und B-Zahl werden am stärksten verändert; da das Weizenmehlfett eine hohe Lichtbrechung und hohe Jodzahl aufweist, werden diese beiden Zahlen im Gegensatz zu den anderen Konstanten erhöht. Die Jodzahl wird allerdings wieder durch den Backvorgang etwas erniedrigt. Zusammengenommen wirkt sich also der Backvorgang nicht nachteilig auf die Kennzahlen des Butterfettes aus. Bei Eizusatz werden die Butterfettkennzahlen in zweifacher Hinsicht beeinflußt. Einerseits werden alle Kennzahlen außer Lichtbrechung, Säurezahl und Jodzahl infolge des Eierfettanteils erniedrigt, andrerseits tritt, wenn auch wesentlich schwächer, die Wirkung der Erhitzung in Erscheinung. Beide Wirkungen addieren sich bei der Lichtbrechung, Säurezahl und A-Zahl, sie heben sich auf bis zu gewissem Grade bei allen anderen Fettkennzahlen. Ein länger dauernder Backvorgang gibt sich in einer Zunahme der Säurezahl, B-Zahl und Jodzahl und in einer Abnahme der Buttersäurezahl und A-Zahl zu erkennen. Am besten eignen sich zur Feststellung des Butterfettgehaltes in einem Fettgemisch die A- und B-Zahl. Als Ergebnis der Untersuchungen kommt der Verfasser zu dem Schluß, daß die Kennzahlen des Butterfettes durch den Backprozeß wie auch durch den Eizusatz nicht so stark verändert werden, daß ein Fremdfettzusatz vorgetäuscht werden könnte.

Über den Milchsäuregehalt der Butter haben E. O. Whittier und C. S. Trimble[1]) gearbeitet. Sie fanden, daß Butter, die aus normalem Rahm nicht unter Verwendung von Reinkulturen bereitet war, weniger als 0,025% Milchsäure enthielt. Butter aus saurem Rahm, der 0,40% titrierbare Milchsäure enthielt, wies einen Milchsäuregehalt von 0,100% auf. Butter, die aus bis auf 0,20% titrierbare Säure neutralisiertem Rahm hergestellt war, enthielt 0,050% Milchsäure. Verdünnen des Rahmes mit Wasser oder Magermilch oder Waschen der Butter mit alkalihaltigem Wasser erniedrigt den Prozentsatz. Lagerung der Butter selbst bei höheren Temperaturen hat keinen Einfluß auf den Milchsäuregehalt. Zur Bestimmung der Milchsäure verfuhren die Verfasser wie folgt: Ein angesäuerter Anteil der Substanz wurde mit Hilfe eines aus zwei- und vierwertigem Mangan bestehenden Oxydation-Reduktionssystems oxydiert wobei Lactate und Milchsäure in Acetaldehyd übergeführt werden. Der Aldehyd wird von Bisulfitlösung absorbiert und die gebundene Aldehydmenge in der Bisulfitverbindung durch Jodtitration bestimmt.

E. Pijanowski[2]) berichtet über die Acidität der Butter. Er fand daß die wäßrige Phase der Butter aus zahlreichen Tropfen besteht, von denen die kleinsten aus der Buttermilch und deren größte aus dem Waschwasser herrühren. Die Acidität des gesamten Plasmas stellt eine charakteristische Größe dar. Der Säuregrad der Butter wird in Polen wie folgt bestimmt: 5 *g* geschmolzene Butter werden in 30 *ccm* neutrali-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 389 (1935). — [2]) Roczniki Nauk rolniczych i lésnych **34**, 349 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2753 (1935).

siertem Alkohol-Äther (1:1) gelöst und nach Zusatz von 0,5 *ccm* 2%iger Phenolphthaleinlösung titriert. Der Säuregrad des Plasmas (K_2) ergibt sich aus der Gleichung: $K_2 = (100\,K - K_1 t)\,100 - t$, in der K_1 den Säuregrad des Butterfettes, K die Gesamtacidität der Butter und t den Fettgehalt der Butter bedeutet. K_2 kann mit einem Fehler von etwa 5% ermittelt werden. Zwischen der Konzentration des sauren Buttergeschmackes und der Plasmaacidität besteht eine Beziehung. Dagegen scheint die Geschmacksacidität nur lose mit der Geruchsacidität zusammenzuhängen. Butter ohne sauren Geschmack wies eine Plasmaacidität bis zu 5,5° auf, normale Butter zeigte Werte von 5,5—6,5, sauer schmeckende Butter solche von 6,5—7,5, stark saure Butter solche von 7,5—8,5 *ccm* n-Natronlauge für 100 *ccm*. Eine weitgehende Abhängigkeit besteht zwischen Geschmacksacidität der Butter und dem Milchsäuregehalt, zwischen der Acidität von Butter und Butterfett und zwischen dem p_H-Wert des Plasmas und dem Milchsäuregehalt. Zwischen Geschmacksacidität der Butter und der Acidität des Butterfettes besteht keine Abhängigkeit. Für die Bestimmung der Plasmaacidität eignet sich nachstehende Formel besser als die oben erwähnte theoretische Formel:

$$K_2' = 0{,}78\,[(100\,K - K_1\,t)/(100 - t)].$$

Eine neue Butterzahl beschreiben R. Lucentini und Elsa Drago[1]). Es handelt sich um einen Ersatz der Reichert-Meißl-Zahl, bei dem die Destillation vermieden und in erster Linie Buttersäure erfaßt wird. 5 *g* klares Butterfett werden in üblicher Weise mittels 50%iger Kalilauge und Glycerin verseift. Die Seife wird mit 50 *ccm* heißem Wasser in einem Scheidetrichter gespült, die Lösung abgekühlt und mit 1,2 *ccm* konz. Schwefelsäure zersetzt. Die ausgeschiedenen Fettsäuren schüttelt man mit 100 *ccm* Äther aus, läßt die wäßrige Schicht ab, wäscht die Ätherschicht 2mal mit 5 *ccm* Wasser und schüttelt die wäßrige Lösung noch 2mal mit 50 *ccm* Äther aus. Die ätherische Lösung wird filtriert. Scheidetrichter und Filter werden mit Äther nachgewaschen. Die vereinigten Ätherauszüge werden durch Abdestillieren vom Äther befreit. Zum Rückstand gibt man 100 *ccm* gesättigte K_2SO_4-Lösung, erwärmt unter Umschütteln 5 min auf dem siedenden Wasserbad, filtriert durch ein mit K_2SO_4-Lösung angefeuchtetes Filter und wäscht mit 50 *ccm* warmer K_2SO_4-Lösung nach. Das Filtrat wird mittels 0,1 n-Kalilauge gegen Phenolphthalein titriert. Der Verbrauch in *ccm* gibt die neue Butterzahl an. Sie beträgt bei reiner Butter 18,7—20,9, bei Rindertalg (Premier jus) etwa 3,0, bei Cocosfett etwa 5,3, bei gehärtetem Cocosfett 4,0—4,2, bei gehärtetem Waltran etwa 3,0.

Mit dem Nachweis von Estern der Essigsäure, die zur Verdeckung einer Fälschung der Butter zugesetzt werden, haben sich S. Bezzi und S. Sacconi[2]) befaßt. Sie schlagen folgende neue Methode vor: 10 *g* klares Butterfett werden wie bei der Reichert-Meißl-Zahl verseift und in vier Fraktionen zu je 55 *ccm* destilliert. Die Destil-

[1]) Annali Chim. Appl. **25**, 388 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2855 (1936). — [2]) Annali Chim. Appl. **25**, 407 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2855 (1936).

destillationsdauer jeder Fraktion soll 10 min betragen. Die Fraktionen werden titriert und je 50 *ccm* davon gegen Phenolphthalein mittels 0,1 n-Natronlauge titriert. Man rechnet in jedem Fall auf 55 *ccm* um und erhält dann die fraktionierte Saurezahl der Fraktionen 1, 2, 3 und 4. Die Summe dieser vier Werte ergibt die totale fraktionierte Säurezahl. Der Quotient aus diesem Wert und der Reichert-Meißl-Zahl beträgt etwa 2,02. Dividiert man die einzelnen fraktionierten Säurezahlen durch die Gesamt-Säurezahl, so erhält man die vier Fraktionskoeffizienten, die bei echter Butter im Mittel 0,373; 0,285; 0,295; 0,138 betragen. Bei Butterfälschungen, die durch Ester der Essigsäure, z. B. Triacetin, verdeckt werden, bestimmt man zunächst den oben erwähnten Quotienten, der 2,02 betragen soll. Weiterhin multipliziert man die fraktionierten Säurezahlen mit den Fraktionskoeffizienten und addiert die Werte. Bei echter Butter stimmen die erhaltenen Summenwerte mit den bestimmten Säurezahlen überein, während bei verfälschter Butter zunächst die Fraktionen 1 und 2 wesentlich niedrigere, Fraktion 3 und 4 wesentlich höhere Werte bei den Produkten aus Säurezahl und Fraktionskoeffizient liefern. Der Nachweis einer Fälschung ist erbracht, wenn der Summenwert von 1 und 2 nur um **$\pm$0,2 von dem bestimmten Wert abweicht.**

Eine Vereinfachung der Buttersäurezahlbestimmung gibt J. Großfeld[1] bekannt. Zur Verseifung auf Butterfett veröffentlicht er folgende Vorschrift: 0,6 *ccm* Fett werden mit einer kurzen 1 *ccm*-Stabpipette in ein 50 *ccm*-Kölbchen gebracht und mit 5 *ccm* alkoholischer Kalilauge [40 *ccm* Kalilauge (D 1,5) + 40 *ccm* Wasser, mit 95%igem Alkohol zum Liter aufgefüllt] auf einer Heizplatte verseift, bis das Fett gelöst ist. Man gibt dann aus einer Stabpipette mit nicht zu engem Auslauf 1 *ccm* Glycerin zu und kocht bis zum Schäumen. Zur Entfernung des Alkohols trocknet man 10—15 min bei 100°, löst die noch heiße Seife in 15 *ccm* gesättigter Kaliumsulfatlösung und setzt nacheinander unter Mischen 0,5 *ccm* Schwefelsäure (1 + 3), 1 *ccm* Cocosseifenlösung und eine Messerspitze gereinigte Kieselgur zu. Man filtriert dann durch ein Faltenfilter (15 *ccm* Durchmesser) in ein Becket-Röhrchen bis zur Marke 12,5 *ccm* und führt das Filtrat unter Nachspülen mit 5 *ccm* Wasser in ein 100 *ccm*-Kölbchen über. Hiervon destilliert man 11 *ccm* ab und titriert sie mittels 0,01 n-Lauge. Hiervon zieht man den Wert eines mit 0,6 *ccm* Kakaofett angestellten Blindversuches ab. Liegt der erhaltene Wert über 11, so handelt es sich um reines Butterfett. Liegt der Wert unter 11, so erhält man den ungefähren Butterfettgehalt durch Multiplikation mit 7. Ein Titrationswert über 11 zeigt bei Buttergebäck gewöhnlich die Verwendung reiner Butter an. Bei Anwendung kleinerer Fettmengen als 0,5 *g* wird vom Verfasser ein Korrekturfaktor empfohlen, der sich in % aus folgender Gleichung ergibt

$$y = 71{,}40 + 0{,}0918\,x - 0{,}0000694\,x^2,$$

in der x die Einwage bedeutet. Bestimmt man in Milch den Fettgehalt nach Gottlieb-Röse, so läßt sich nach der angeführten Methode in dem

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **70**, 459 (1935).

von Äther-Petroläther befreiten, gewogenen Rückstand die Buttersäurezahl ohne Schwierigkeit ermitteln. In Frauenmilch stellt der Verfasser auf diesem Weg nur eine Buttersäurezahl von 0,4 fest, so daß die Bestimmung der Buttersäurezahl geeignet erscheint, Frauenmilch von Kuhmilch zu unterscheiden.

Mit der Kreatininprobe auf Acetylmethylcarbinol plus Diacetyl in Butterkulturen hat sich B. W. Hammer[1]) befaßt. Er arbeitet nach folgender Methode: In ein 0,5 Zoll (1,27 *cm*) weites Reagensglas gibt man 2,5 *ccm* Kultur, ein Körnchen Kreatinin ($^1/_3$ Weizenkorngröße) und 2,5 *ccm* Natronlauge (40 *g* in 100 *ccm*). Man schüttelt um und läßt stehen. Sind große Mengen Acetylmethylcarbinol + Diacetyl vorhanden, so entsteht in wenigen Minuten an der Oberfläche ein roter Ring. Bei kleinen Mengen tritt die Reaktion langsamer und schwächer ein. Für die Reaktion ist das Einhalten der Mengenverhältnisse von Bedeutung.

Mit der Bestimmung von Diacetyl und Acetylmethylcarbinol hat sich auch C. R. Barnicoat[2]) befaßt. Die Abtrennung von Diacetyl und Acetylmethylcarbinol wird mittels Destillation, die Fällung des Diacetyls im Destillat gewöhnlich als Nickeldimethylglyoxim vorgenommen. Als Vorlage empfiehlt der Verfasser eine Mischung von 4 *ccm* 20%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung, 4 *ccm* 2%iger Natriumacetatlösung und 2 *ccm* 5%iger Nickelchloridlösung. Will man nun das Diacetyl ohne das Carbinol abtrennen, so destilliert man im Kohlensäurestrom. Bezüglich der ausführlich wiedergegebenen Einzelheiten sei auf das Original verwiesen.

Zur betriebsanalytischen Bestimmung des Zustandes von Margarineemulsionen empfehlen M. Baumann und A. Iwanowa[3]), das übliche Absitzverfahren durch das Zentrifugierverfahren zu ersetzen. Hierzu zentrifugiert man 15 *ccm* der 40° warmen Emulsion 1 min bei 1000 Umdrehungen in der mit 57—60° geheizten Zentrifuge. Aus der Menge des abgeschiedenen Serums kann man sich ein Urteil über den Zustand der Emulsion bilden. Versuche, mit Hilfe von kataphoretischen Messungen zum Ziele zu gelangen, verliefen ergebnislos.

A. Ljutenberg und T. Dudkina[4]) weisen darauf hin, daß bei der Bertrammethode zur Bestimmung der gesättigten Fettsäuren eine Oxydation bei 35—50° gegenüber der Oxydation bei Zimmertemperatur kein Vorteil aufweist. Die nach Bertram isolierten Fettsäuren zeigten stets gewisse Jodzahlen.

H. Schmalfuß und O. Benecke[5]) geben eine Schnellmethode zur Bestimmung des Spratzgrades von Kunstbutter an. Je geringer der Spratzgrad, um so kleiner ist die mittlere Tropfengröße des vorhandenen wäßrigen Serums. Die Fehlerbreite ist um so kleiner, je

[1]) Journ. Dairy Science **18**, 579 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 464 (1936). — [2]) Analyst **60**, 653 (1935). — [3]) Öl- u. Fett-Ind. (russ.) **10**, 20 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 152 (1935). — [4]) Arb. allruss. zentr. wiss. Fett-Forsch.-Inst. (russ.) **2**, 60 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3070 (1935). — [5]) Margarine-Ind. **28**, 211 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2599 (1935).

gleichmäßiger die Wasserverteilung ist. Im übrigen weisen die Verfasser darauf hin, daß Sojalecithin durch deutsches Rapslecithin ersetzt werden kann.

A. Koss[1]) hat den Titer von verschiedenen festen Fetten nach den Methoden von Finkener, Shukow und Wolfbauer festgestellt. Nachstehend die Ergebnisse:

	Nach Finkener ° C	Nach Shukow ° C	Nach Wolfbauer ° C
Pferdefett	35,32	37,82	37,84
Schweinefett	41,01	42,60	42,95
Rinderfett	43,63	44,90	45,05
Bockstalg	47,21	49,05	49,27
Hammelfett	50,13	51,19	51,36

Der Verfasser hält die Methode von Finkener für am zuverlässigsten. Schlüsse über den Grad Verunreinigung lassen sich allein auf Grund des Titers nicht zeigen.

Ciusa Waller[2]) hat sich mit der Fluorescenz von Olivenölen im ultravioletten Licht befaßt. Alle guten Preßöle fluorescieren gelb. Raffinierte Öle fluorescieren himmelblau; „Sansa"-Öle in der Aufsicht dunkelblau, in der Durchsicht gelbgrün. Preßöle aus verdorbenen Früchten verhalten sich wie raffinierte Öle. Preßöle aus 2—3 Tage gelagerten Früchten fluorescieren blauviolett, nach Behandlung mit „Carboraffin" jedoch nicht mehr. Die Blaufluorescenz der Raffinate kann durch Chlorophyllzusatz vorgetäuscht werden. Mitunter liefern garantiert reine Preßöle sofort oder nach längerer Lagerung auch eine blaue Fluorescenz.

Zum Nachweis von Rüböl in Speiseölen eignet sich nach J. Großfeld[3]) die Prüfung auf Isoölsäure nach J. Großfeld und J. Peter[4]) entsprechend folgender Arbeitsvorschrift: 0,6 *ccm* (500—550 *mg*) Öl werden in einem 50 *ccm*-Erlenmeyerkolben mit 5 *ccm* alkoholischer Kalilauge [40 *ccm* Kalilauge (D 1,5) + 40 *ccm* Wasser mit 95%igem Alkohol aufgefüllt zum Liter] 10 min am Rückflußkühler verseift. Zu der Seifenlösung gibt man 20 *ccm* Bleiacetatlösung (50 *g* kryst. Bleiacetat + 5 *ccm* 96%ige Essigsäure, mit Alkohol von 80 Vol.-% zum Liter aufgefüllt) 3 *ccm* Wasser und 1 *ccm* 96%ige Essigsäure. Den entstandenen Niederschlag löst man durch Erhitzen am Rückflußkühler. Am nächsten Tage filtriert man durch einen Glasfiltertiegel und wäscht mit 10—15 *ccm* 70 Vol.-%igem Alkohol aus. Zuletzt saugt man scharf ab. Man bringt jetzt den Tiegel in eine geeignete Extraktionsröhre mit stetigem Durch-

[1]) Przemysl Chem. **19**, 139 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1538 (1936). — [2]) Olii mineral., Olii Grassi, Colori Vernici **15**, 149 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2469 (1936). — [3]) Chem. Ztg. **59**, 935 (1935). — [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **68**, 345 (1934); vergl. diese Ztschrft. **103**, 379 (1935).

lauf und extrahiert den Niederschlag kochend mit 20 *ccm* 95%igem Alkohol und 96%iger Essigsäure in gleichen Raumteilen. Die noch warme Lösung der Bleiseifen gibt man in einen 400 *ccm*-Erlenmeyerkolben und spült mit 10 *ccm* der Alkohol-Essigsäuremischung nach. Nunmehr bestimmt man den Jodverbrauch nach B. M. Margosches, W. Hinner und L. Friedmann[1]), indem man genau 20 *ccm* alkoholische 0,2 n-Jodlösung zusetzt und unter Umschütteln mit 200 *ccm* Wasser verdünnt. Nach wenigen Minuten titriert man den Jodüberschuß zurück. Zur Feststellung der vorgelegten Jodmenge titriert man eine Mischung von 30 *ccm* Alkohol-Essigsäuremischung und 20 *ccm* der Jodlösung. Von den verbrauchten *ccm* Thiosulfatlösung zieht man den Verbrauch des eigentlichen Versuches ab und erhält so den Jodverbrauch in *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung. Reines Leinöl zeigt einen Jodverbrauch bis 1,1 *ccm* 0,1 n-Lösung, reines Rüböl einen solchen von 15,9 *ccm*. 20%iger Rüböl-zusatz entspricht 3,8 *ccm* 0,1 n-Lösung. Weniger als 10% Rüböl sind nicht mehr feststellbar. Zur Erkennung kleiner Mengen Rüböl (2—5%) wird nach folgender, auf der Adsorption von erucasaurem Blei an Bleipalmitat beruhenden Methode verfahren: 250 *g* Palmitinsäure und 500 *mg* Öl werden mit 7,5 *ccm* alkoholischer Kalilauge 10 min am Rückflußkühler verseift. Zur Lösung setzt man 2 *ccm* 96%ige Essigsäure, 30 *ccm* alkoholische Bleiacetatlösung und 5 *ccm* Wasser zu. Man erwärmt bis zur Lösung, läßt über Nacht stehen, filtriert durch einen Glasfiltertiegel und bestimmt den Jodverbrauch in dem Niederschlag. Dieser beträgt bei Ölen ohne Rübölzusatz 1,1, bei 2% Rüböl 1,7, bei 5% Rüböl 1,9 *ccm* 0,1 n-Lösung.

Eine Ergänzung zu der Bromdampfmethode zur Bestimmung der Halogenabsorption von Ölen gibt H. Toms[2]). Der Verfasser beschreibt einen neuen Apparat, der aus einem an einer Seite mit eingeschliffenem Glasstopfen versehenen Cylinder besteht, dessen anderes Ende in eine Capillarröhre ausläuft, die mittels Druckschlauch und Glasstab verschlossen wird. Im Inneren der Röhre befindet sich ein schienenförmiges Gestell, das 2 mikroskopische Objektträger und ein Porzellanschiffchen für die notwendige Brommenge trägt. Die Bromeinwirkung geschieht in früher[3]) beschriebener Weise, nur daß man den Bromüberschuß nach Anschluß der Capillare an eine Wasserstrahlpumpe und nach Entfernung des Stopfens absaugt. Die Objektträger trocknet man oder man leitet durch den Apparat einen warmen Luftstrom.

Mit der Beschaffenheit der Heilbuttleberöle haben sich R. T. M. Haines und J. C. Drummond[4]) befaßt. In früheren Arbeiten wurde eine direkte Beziehung zwischen Jodzahl und Vitamin A-Gehalt festgestellt. Öle von East-Greenland zeigten besonders hohe Werte für das Verhältnis Jodzahl zu Blauwert (Vitamin A-Gehalt). Die Verfasser haben deshalb geprüft, ob diese charakteristischen Unterschiede auch in anderen Daten zum Ausdruck kommen. Bei diesen Untersuchungen wurde eine umgekehrt proportionale Abhängigkeit zwischen Sterin- und

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **72**, 65 (1927). — [2]) Analyst **61**, 177 (1936). — [3]) Analyst **53**, 69 (1928). — [4]) Analyst **61**, 2 (1936).

Vitamin A-Gehalt gefunden. Die Verfasser haben ferner die Struktur von Dorsch- und Heilbuttlebern mikroskopisch verglichen. In allen Fällen wies die Heilbuttleber eine dichtere, kompaktere Zellstruktur auf als die Dorschleber.

Über das gleiche Thema haben N. Evers, A. G. Jones und W. Smith[1]) gearbeitet. Sie haben folgende Daten in Heilbuttleberölen aus Island, Faröer und West Greenland festgestellt:

	Kleinster Wert	Höchster Wert	Durchschnitt
Vitamin A			
a) Blauwert (Antimontrichlorid-reaktion)	495	6300	1810
b) Einheiten je g	18700	211300	58620
c) Quotient $\frac{b)}{a)}$	28,3	37,8	32,9
Vitamin D, Einheiten je g	2300	2800	2560
Spezifisches Gewicht b. 15,5°/15,5°	0,924	0,929	0,9265
Refraktionsindex	1,4709	1,4836	1,4739
Säuregrad	0	3,6	—
Verseifungszahl	160	176	171,2
Jodzahl (Pyridindibromid-methode)	115	131	121,4
Unverseifbares, %	7,2	17,55	10,42
Jodzahl des Unverseifbaren	95	197	128,3
Jodzahl der Glyceride	111	133	120,2
Jodzahl des Nicht-Vitamin A-Unverseifbaren	50	83	68,8

Der Vitamin A-Gehalt wurde in jedem Falle mittels Blauwerts und spektrophotographisch bei einer Wellenlänge von 328 mμ ermittelt. Bei der graphischen Darstellung der Jodzahlen und Blauwerte zeigte sich, daß bei den Ölen mit geringer Wirksamkeit große Unregelmäßigkeiten in den Jodzahlwerten vorliegen. Die norwegischen Öle zeigen durchweg höhere Werte. Bei den wirksamen Ölen steigt der Vitamin A-Gehalt etwas mit der Jodzahl. Die Jodzahlen des Unverseifbaren steigen regelmäßig mit den Blauwerten an. Bei den schwach wirksamen Ölen ist das Ansteigen nicht so regelmäßig. Bei der Jahreskurve der Jahre 1934 und 1935 zeigte sich ein Maximum der Blauwerte in den Monaten April bis Mai. Bei der 1935-Kurve wird auch im August ein schwaches Ansteigen der Blauwerte beobachtet.

Über die analytische Klassifizierung der Fischleberöle haben N. Evers und W. Smith[2]) berichtet. Bei der spektroskopischen Untersuchung von Fischleberölen auf Vitamin A empfehlen die Verfasser als

[1]) Analyst **61**, 7 (1936). - - [2]) Quart. Journ. Pharm. Pharmacol **7**, 476 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3736 (1935).

Lösungsmittel an Stelle von Chloroform Cyclohexan zu verwenden. Die Bestimmung des Extinktionskoeffizienten (1 *cm*, 1%, $\lambda = 328\ m\mu$) im Unverseifbaren von Leberölen mit niedrigem Vitamingehalt liefert niedrigere Werte als die Bestimmung im Öl, da in diesem noch andere vom Vitamin A verschiedene Stoffe vorhanden sind. Die Abtrennung des Unverseifbaren erfolgt in folgender Weise: Das Öl wird mittels 0,5 *ccm* 10 n-Natronlauge unter Zusatz von 5 *ccm* Alkohol verseift. Die mit 5 *ccm* Wasser in einen Scheidetrichter gebrachte Seife wird nacheinander mit 20, 10, 10 und 5 *ccm* reinem Cyclohexan ausgeschüttelt. Nach 3maligem Waschen mit 10 *ccm* Wasser füllt man die Lösung mit Cyclohexan auf 50 *ccm* auf und untersucht spektroskopisch. Bei an Vitamin A reichen Proben kann die Bestimmung direkt im Öl ausgeführt werden. Die Jodzahlbestimmung wird zweckmäßig nach K. W. Rosenmund und W. Kuhnhenn[1]) ausgeführt. Bei Heilbuttleberölen steigen n_D und der Gehalt im Unverseifbaren mit dem Vitamin A-Gehalt. 2 Ölproben mit 9, bezw. 8% Vitamin A-Gehalt im Öl und 42, bezw. 40% Vitamin A-Gehalt im Unverseifbaren lieferten in diesem Jodzahlen von 145 und 149. Da Vitamin A eine Jodzahl von 356 besitzt, war der Wert 145, bezw. 149, restlos auf Vitamin A zurückzuführen, was allerdings im Widerspruch zu der Tatsache steht, daß der neben Vitamin A im Unverseifbaren vorhandene, aus Cholesterin bestehende Rest eine Jodzahl von 66 besitzt.

Ausführliche chemische Analysen von Blauwalölmustern teilt I. Tveraaen[2]) mit. Das mittlere Molekulargewicht der festen Säuren entspricht der Palmitinsäure, das der Gesamtfettsäuren der Stearinsäure. Die Hexabromidzahl schwankte zwischen 9,3 und 46,8 und betrug bei Milchfett allerdings 67,05. Bei den Mischölen des Handels läßt sich die Hexabromidzahl aus den Jodzahlen berechnen. Bei ranzigen Ölen errechnen sich allerdings höhere Hexabromidzahlen. Die Beziehung zwischen Jodzahl und Hexabromidzahl kann zur angenäherten Bestimmung des Walölgehaltes in Mischtranen herangezogen werden, sofern die anderen Öle keine Polybromide bilden. Hinsichtlich der weiteren Angaben muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Mit der Biochemie der Walöle hat sich Alf Klem[3]) befaßt. Das wichtigste Futter der antarktischen Wale ist Euphansia superba. Albumin, Fett und Aschegehalt machen zusammen 65—75% der Trockenmasse aus. 25—35% bestehen vermutlich aus Kohlenhydraten. Die Trockensubstanz von Euphansia superba betrug 18,7%, der Fettgehalt 1,4—2,1%. Das Fett wies eine Jodzahl von 160 und eine Verseifungszahl von 140,5 auf. Der Verfasser gibt noch die Zusammensetzung einer Reihe anderer Zooplanktonfette an; er hat auch die Fettsäuren des Milchfettes des Blauwals eingehend untersucht.

W. Leithe[4]) hat refraktometrische Fettbestimmungen in Ölsaaten mittels Bromnaphthalin ausgeführt. Nachstehend die

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **72**, 168 (1927). — [2]) Hvalrådets Skrifter **11**, 5 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1337 (1936). — [3]) Hvalrådets Skrifter **11**, 49 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1338 (1936). — [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **71**, 33 (1936).

Tabelle.

Δn: $(n_{Lm} - n_{Lsg}) \cdot 10^4$

I: Lein
II: Soja, Sonnenblumen (Lupinen, Mohn)
III: Sesam (Baumwollsaat, Kürbiskerne, Bucheln)
IV: Raps, Rübsen
V: Erdnüsse
VI: Kopra, Palmkerne

Δn	I	II	III	IV	V	VI	Δn	I	II	III	IV	V	VI	Δn	VI
10	0,8 8	0,8 8	0,8 7	0,8 7	0,7 8	0,7 7	310	30,0 12	28,6 11	28,0 11	27,7 11	27,4 10	25,4 9	610	60,8 14
20	1,6 8	1,6 7	1,5 8	1,5 8	1 5 7	1,4 7	320	31,2 12	29,7 11	29,1 11	28,7 10	28,5 11	26,4 10	620	62,2 14
30	2,4 9	2,3 8	2,3 8	2,3 7	2,2 8	2,1 7	330	32,4 12	30,8 11	30,2 11	29,8 11	29,6 11	27,4 10	630	63,7 15
40	3,3 8	3,1 8	3,1 8	3,0 8	3,0 8	2,8 8	340	33,6 12	32,0 12	31,4 12	30,9 11	30,7 11	28,4 10	640	65,2 15
50	4,1 8	3,9 8	3,9 8	3,8 8	3,8 8	3,6 7	350	34,8 12	33,2 12	32,5 11	32,1 12	31,8 11	29,4 10	650	66,7 15
60	4,9 9	4,7 9	4,7 8	4,6 8	4,6 8	4,3 7	360	36,1 13	34,4 12	33,6 11	33,2 11	32,9 11	30,4 10	660	68,2 15
70	5,8 9	5,6 8	5,5 8	4,5 8	5,4 8	5,0 8	370	37,4 13	35,6 12	34,8 12	34,4 12	34,0 11	31,5 11	670	69,8 16
80	6,7 9	6,4 8	6,3 8	6,2 8	6,2 8	5,8 7	380	38,7 13	36,8 12	36,0 12	35,5 11	35,2 12	32,5 10	680	71,4 16
90	7,6 9	7,2 9	7,1 8	7,0 8	7,0 8	6,5 8	390	40,0 13	38,0 12	37,2 12	36,7 12	36,4 12	33,6 11	690	73,0 16
100	8,5 9	8,1 8	7,9 9	7,8 9	7,8 8	7,3 8	400	41,3 13	39,2 12	38,4 12	37,9 12	37,6 12	34,7 11	700	74,6 16
110	9,4 9	8,9 9	8,8 8	8,7 8	8,6 9	8,1 8	410	42,6 13	40,5 13	39,7 13	39,1 12	38,8 12	35,8 11		
120	10,3 9	9,8 9	9,6 9	9,5 9	9,5 8	8,9 7	420	44,0 14	41,8 13	40,9 12	40,4 13	40,0 12	36,9 11		
130	11,2 9	10,7 9	10,5 9	10,4 8	10,3 9	9,6 8	430	45,4 14	43,1 13	42,2 13	41,6 12	41,2 12	38,0 11		
140	12,1 10	11,6 9	11,4 9	11,2 9	11,2 8	10,4 8	440	46,8 14	44,4 13	43,5 13	42,9 13	42,5 13	39,1 11		
150	13,1 9	12,5 9	12,3 9	12,1 9	12,0 9	11,2 9	450	48,2 14	45,8 14	44,8 13	44,2 13	43,8 13	40,2 11		
160	14,0 10	13,4 9	13,2 9	13,0 9	12,9 9	12,1 8	460	49,7 15	47.1 13	46,2 14	45,5 13	45,1 13	41,4 12		
170	15,0 10	14,3 10	14,1 9	13,9 9	13,8 9	12,9 8	470	51,2 15	48 5 14	47,5 13	46,8 13	46,4 13	42,6 12		
180	16,0 10	15,3 9	15,0 9	14,8 9	14,7 9	13,7 9	480	52,7 15	49,9 14	48,8 13	48,2 14	47,7 13	43,8 12		
190	17,0 10	16,2 10	15,9 10	15,7 9	15,6 9	14,6 8	490	54,2 15	51,3 14	50,2 14	49,6 14	49,0 13	45,0 12		
200	18,0 10	17,2 10	16,9 9	16,6 10	16,5 9	15,4 9	500	55,7 15	52,8 15	51,6 14	50,9 13	50,4 14	46,2 12		
210	19,0 10	18,2 10	17,8 10	17,6 9	17,4 10	16,3 8	510			53,1 15		51,8 14	47,4 12		
220	20,0 11	19,2 10	18,8 10	18,5 10	18,4 9	17,1 9	520			54,5 14		53,2 14	48,7 13		
230	21,1 10	20,2 10	19,8 10	19,5 10	19,3 10	18,0 9	530			56,0 15		54,6 14	50,0 13		
240	22,1 11	21,2 10	20,8 10	20,5 10	20,3 10	18,9 9	540			57,5 15		56,1 15	51,3 13		
250	23,2 11	22,2 10	21,8 10	21,5 10	21,3 10	19,8 9	550			59,0 15		57,6 15	52,6 13		
260	24,3 11	23,2 10	22,8 10	22,5 10	22,3 10	20,7 9	560			60,5 15		59,1 15	53,9 13		
270	25,4 11	24,2 11	23,8 10	23,5 10	23,3 10	21,6 10	570			62,1 16		60,6 15	55,2 13		
280	26,5 12	25,3 11	24,8 11	24,5 10	24,3 10	22,6 9	580			63,7 16		62,1 15	56,6 14		
290	27,7 11	26,4 11	25,9 10	25,5 11	25,3 11	23,5 10	590			65,3 16		63,7 16	58,0 14		
300	28,8 12	27,5 11	26,9 11	26,6 11	26,4 10	24,5 9	600			67,0 17		65,3 16	59,4 14		

Arbeitsvorschrift: 2 *g* der zerkleinerten Substanz werden in einer Porzellanreibschale (⌀ 12 *cm*) 2 min lang mit der doppelten Menge Seesand sorgfältig verrieben. Hierauf setzt man aus einer für genau 3 *ccm* nachgeeichten Vollpipette α-Bromnaphthalin zu und verreibt wiederum 2 min. Nach dem Absaugen durch eine Porzellannutsche werden einige Tropfen des klaren Filtrats im Refraktometer der Messung unterworfen. Zu Anfang und am Ende jeder Messung bestimmt man bei gleicher Temperatur auch den Brechungsindex des Lösungsmittels. Zwischen den Temperaturen 15° und 25° ist die Differenz zwischen Brechungsindex des Lösungsmittels und dem der Lösung praktisch von der Temperatur unabhängig, so daß man nur bei der üblichen Raumtemperatur zu arbeiten braucht. Man hält zweckmäßig auf $\pm$0,1 bis 0,2° konstant. — Will man das Eintauchrefraktometer (Meßbereich 1,622—1,653) verwenden, so stellt man einen größeren Vorrat Bromnaphthalinlösung durch Zusatz kleiner Mengen reinen Kakaofettes auf Teilstrich 4 ($n = 1{,}6508$) bei 20° ein. Im weiteren Verlauf der Untersuchung verwendet man diese Lösung wie oben als Lösungsmittel. Ferner muß die Einwage dem Meßbereich des Prismas angepaßt werden, bei Lupinen 2 *g* auf 3 *ccm*, bei fettreicheren Proben 1 *g* auf 3—4 *ccm*. — Mit Hilfe der oben erhaltenen Brechungsdifferenz entnimmt man der Tabelle S. 301 die entsprechenden Fettprozente. Die Tabelle gilt für 2 *g* Einwage, 3 *ccm* Bromnaphthalin von n_D (20°) = 1,6575 $\pm$ 0,0005. Die Vorteile der Methode bestehen in Raum-, Zeit- und Materialersparnis.

Über den Reaktionsverlauf der Fettverseifung in alkoholischen Lösungen und seine Bedeutung für die analytische Beurteilung der Fette berichtet R. Strohecker[1]). Kinetische Versuche zeigten, daß die Verseifung der Fette in alkoholischen Lösungen anfänglich weder unimolekular noch bimolekular verläuft. Bei 18° tritt nach 90 min, bei 30° nach 10—20 min Konstanz der K-Werte ein, ein Zeichen dafür, daß nunmehr die Reaktion bimolekular verläuft. Einige Befunde sprechen dafür, daß der anfängliche Verlauf der Verseifungskurven durch Alkoholyse bedingt ist. Weitere Feststellungen, in erster Linie die im Laufe der Verseifung zunehmenden Molekulargewichte, lassen es als wahrscheinlich erscheinen, daß der Abfall der Konstanten bedingt ist durch die größere Verseifungsgeschwindigkeit niedrig molekularer Glyceride. Erst wenn diese verseift sind, tritt Konstanz der K-Werte ein. Fette mit hohem Gehalt an niedrig molekularen Fettsäuren zeigen hohe Verseifungsgeschwindigkeit. Öle, die viel ungesättigte Fettsäuren enthalten, verseifen schneller als Fette, die vorwiegend Sterin- und Palmitinsäure enthalten. Die Ansicht, daß die Verseifungsgeschwindigkeit von der Anzahl der Doppelbindungen, bezw. von der Jodzahl der Fettsäuren abhängt, wird dahin ergänzt, daß niedrig molekulare Fettsäuren erheblich stärker beschleunigte Verseifung zeigen. Ein höherer Säuregrad wirkt sich dahin aus, daß die Verseifungsgeschwindigkeit in Fetten mit höherem Säuregrad etwas verringert wird. — Auf Grund der kinetischen Versuche, die bedeutende Unterschiede in den

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **69**, 521 (1936).

Tabelle.

Leitfähigkeitsabfall (L_A) nach 20 Minuten bei 30°.

Nr.	Fettart	Säuregrade *ccm* n-Lauge/100 *g*	$L_A \cdot 10^4$
1	Cocosfett	0,1	6,39
2	„	0,2	6,28
3	„	0,2	6,63
4	Palmkernfett	24,5	6,89
5	Cocosfett	9,0	6,82
6	Butterfett	2,0	5,57
7	„	1,2	5,33
8	„	1,2	5,44
9	„	2,4	5,81
10	Leinöl	1.8	3,96
11	„	12,0	3,85
12	Mohnöl	5,8	3,12
13	Erdnußöl	0,3	3,37
14	„	8,0	3,05
15	„	15,6	3,53
16	geh. Erdnußöl	0,2	1,88
17	„ „	2,2	1,85
18	Rüböl	2,4	3,00
19	„	0,5	3,12
20	Sesamöl	0,8	2,65
21	Olivenöl	1,6	2,33
22	Sojaöl	1,2	2,47
23	Kakaofett	1,0	2,75
24	Schweinefett	5,0	1,22
25	„	2,4	0,40
26	Lebertran	3,4	2,26
27	Pflanzenfett-Margarine	0,5	4,38
28		0,4	6,36
29	Margarinefette ohne nähere Bezeichnung	1,2	2,42
30		0,4	2,86
31		1,6	2,65
32		—	2,95
33		2,2	4,44
34	Salatöl	0,6	2,41

Verseifungsgeschwindigkeiten zeigten, wurde eine praktische Methode zum Nachweis von Fettverfälschungen ausgearbeitet. *Arbeitsvorschrift:* 1 *g* Fett wird in einem trockenen sauberen Glascylinder abgewogen und mit 30 *ccm* 96%igem Alkohol bei etwa 35° aufgelöst. Hierauf setzt man 20 *ccm* alkoholische 0,5 n-Kalilauge zu und temperiert sofort auf 30°. Als Anfangszeitpunkt gilt die Zeit der Zugabe der Lauge. Nach 20 min wird dann die Leitfähigkeit mittels Tauchelektrode bei genau 30° gemessen. Während der Versuchsdauer muß die Temperatur auf 30° konstant gehalten werden. Außerdem wird die Leitfähigkeit einer Mischung von 30 *ccm* 96%igem Alkohol und 20 *ccm* derselben alkoholischen 0,5 n-Kalilauge bei 30° bestimmt. Die Differenz zwischen dem zuletzt erwähnten und dem eigentlichen Versuchswert liefert den Leitfähigkeitsabfall, der für die einzelnen Fette verschieden ist (vergl. die Tabelle S. 303).

Am Beispiel von Butterfett-Margarinefettmischungen und Butterfett-Schweinefettmischungen wird gezeigt, wie sich die Verfälschungen zu erkennen geben. — Die früher erwähnte Alkoholyse gab sich bei Butterfett und Cocosfett im Anfang der Verseifung durch den typischen Estergeruch der niedrig molekularen Fettsäure-Äthylalkoholester zu erkennen.

Mit der Oxydation von in Lösung befindlichem Leinöl haben sich A. F. H. Ward und G. D. France[1]) befaßt. Die Untersuchungen wurden in Tetrachlorkohlenstofflösungen bei 79° ausgeführt. Der Grad der Ungesättigtheit wurde mit Hilfe der für verdünnte Lösungen etwas abgeänderten Wijsschen Jodzahlbestimmungsmethode ermittelt. Es zeigte sich, daß die Jodzahl anfänglich langsam, später ziemlich rasch abnimmt. Die Verfasser konnten ein braunes, nicht ganz gesättigtes Polymerisationsprodukt abtrennen, das anscheinend katalytisch wirkt. Dunkelheit und Reduktionsmittel verlängerten die Oxydationszeit. Es dauert lange Zeit, bis die Doppelbindungen soweit abgesättigt sind, daß das Polymerisationsprodukt in Tetrachlorkohlenstoff unlöslich wird. Die Reaktion verläuft während des rapiden Abfalls der Jodzahl, meist nach 60—70 Stunden, nach dem unimolekularen Thema. Peroxyde konnten nicht nachgewiesen werden. Wenn solche vorhanden waren, so liegt ihre Menge nach der angewendeten Jodstärkereaktion unter 0,01%. R. Strohecker.

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **54**, 435 T (1935).

Berichtigung.

In Heft 7/8 des Bandes **107** muß es auf Seite 317, Zeile 4 von oben heißen: „Nachweis und Bestimmung organischer Bestandteile des menschlichen und tierischen Organismus. Eine vierte Anwendung ...".

Analyse von Gasgemischen mit Hilfe der rektifizierenden Destillation.

Von

Dr. Werner Wustrow.

Aus dem Analytischen Laboratorium des Ammoniakwerks Merseburg.

[Eingegangen am 2. Februar 1937.]

Sind in einem Gasgemisch gasförmige höhere Kohlenwasserstoffe oder andere Gase, die chemisch nahe verwandt sind, enthalten, dann genügen zur Ermittlung der Zusammensetzung solcher Gemische die normalen gasanalytischen Methoden nicht mehr.

Die Analyse solcher Gemische wird im Leunawerk im allgemeinen mit Hilfe der Stockschen Arbeitsmethoden der Destillation und fraktionierten Kondensation in einer geschlossenen Apparatur, der Stockschen Vakuumapparatur, durchgeführt. Daneben wurde in den letzten Jahren eine weitere Arbeitsmethode entwickelt, die sich der rektifizierenden Destillation in einer Glaskolonne bedient.

Ähnlich wie in Amerika[1]) wurde eine Rektifizierkolonne aus Glas hergestellt, die in der Abb. 38 (S. 306) gezeigt wird. Die Destillationsapparatur besteht aus einer Blase, der eigentlichen Kolonne und dem Rückflußerzeuger. Hinzu kommen Pumpen zum Evakuieren der Apparatur, da zur Erhöhung der Trennschärfe bei möglichst geringen Drucken destilliert wird. Zur Apparatur gehören ferner Manometer zur Bestimmung des Destillationsdruckes und eine automatisch arbeitende Stock-Pumpe[2]), die das gasförmig anfallende Destillat kontinuierlich in bereitgestellte Büretten pumpt. Alle Teile sind aus Glas und sind miteinander verschmolzen.

Die Blase der Destillationskolonne ist ein U-förmiges Kondensationsrohr, in welchem das zu destillierende Gasgemisch durch Tiefkühlung mit flüssigem Stickstoff kondensiert wird. Die eigentliche Kolonne hat eine Länge von 1,80 *m*, der Durchmesser beträgt 3—4 *mm*. Sie ist spiralförmig gebogen. In gleichmäßigen Abständen sind, wie aus Abb. 38 (S. 306) hervorgeht, drei kleine Tropfer eingebaut, in denen sich der Rückfluß

[1]) Vergl. Wallace A. Mc. Millan, Journ. of Inst. of Petroleum Technologist **22**, 616 (1936); dort weitere Literaturangaben. — [2]) P. Saffert und W. Wustrow, Ztschrft. f. Elektrochem. **40**, 231 (1934); vergl. diese Ztschrft. **100**, 37 (1935).

sammeln und tropfenweise abfließen kann. Man hat so eine gute Kontrolle über den Rückfluß. Als Rückflußerzeuger dient ein Hahnscher Aufsatz, der sich ausgezeichnet bewährt hat. In diesem wird im unteren Teil der Rückfluß erzeugt. Die weiter aufsteigenden Dämpfe müssen einen langen und sehr engen Weg (2—3 *mm* Durchmesser) zwischen der temperaturgleichen äußeren und inneren Badflüssigkeit durchstreichen, wodurch eine zusätzliche, sehr wirksame Trennung erreicht wird. Zur Aufnahme

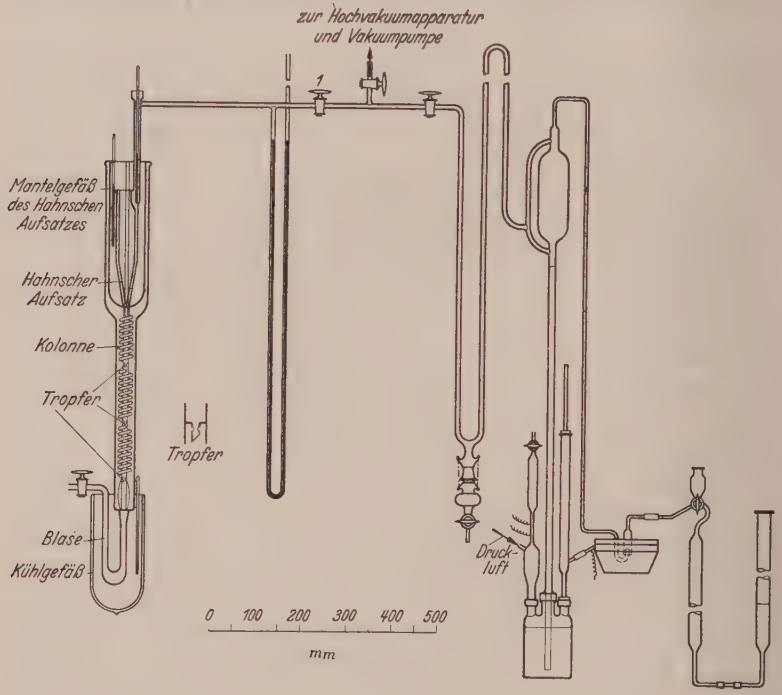


Abb. 38.

der Badflüssigkeit dient, wie aus der Abbildung hervorgeht, das den Aufsatz umgebende Mantelgefäß. Dieses ist nach Art der Dewar-Gefäße doppelwandig und innen evakuiert. Die innere Wand ist außerdem versilbert, so daß die erforderlichen tiefen Badtemperaturen recht konstant gehalten werden können, da nur eine beschränkte Wärmeeinstrahlung von außen stattfindet. Der obere Rand des Mantelgefäßes wurde auf 3—4 *cm* angerauht und galvanisch verkupfert, um am Glas einen gleichmäßigeren Wärmeaustausch zu ermöglichen und die Bruchgefahr zu verringern.

Wie die Abbildung zeigt, sind in den Vakuummantel des Mantelgefäßes auch die Kolonne und der oberste Teil der Blase eingeschmolzen.

Auf der Vor- und Rückseite des Vakuummantels ist auf der ganzen Länge ein etwa 2—3 *mm* breiter Glasstreifen von der Versilberung freigeblieben, damit man den Rückfluß beobachten kann.

Zur Analyse genügen 1000 *ccm* Gas. Der Gasbehälter mit dem zu analysierenden Gemisch wird an das U-förmige Kondensationsgefäß angeschlossen, dann wird die Apparatur vor Eintritt des Gases zunächst hoch evakuiert. Die Arbeitsweise ist nun folgende:

Nach Erreichung des Hochvakuums wird das als Blase dienende U-förmige Kondensationsgefäß mit flüssigen Stickstoff tief gekühlt und das Gas langsam in die Apparatur eingeführt. Etwa vorhandene Gasanteile, wie Wasserstoff, Kohlenoxyd, Stickstoff, Argon, Sauerstoff und Methan, die sich bei der Temperatur des flüssigem Stickstoffs nicht, oder nicht vollständig kondensieren, werden mit der automatisch arbeitenden Pumpe in eine angeschlossene Glasbürette gepumpt und in der Drehschmidt-Apparatur weiter analysiert. Alle übrigen Bestandteile werden restlos kondensiert und anschließend rektifizierend destilliert. Vor Beginn der eigentlichen Destillation wird Hahn 1 (Abb. 38, S. 306) geschlossen und in das Mantelgefäß des Hahnschen Aufsatzes die Kühlflüssigkeit (tiefgekühltes Pentan oder Petroläther) gegeben. Dann wird an der Blase das Bad mit flüssigem Stickstoff gegen ein tiefgekühltes Petrolätherbad ausgewechselt. Die Badtemperatur in der Blase wird langsam soweit gesteigert, daß ein gleichmäßiger Rückfluß im Aufsatz zu beobachten ist — in Abständen von 2—5 Sekunden muß ein Tropfen sowohl von der ausgezogenen Spitze des Hahnschen Aufsatzes als auch aus den Röhrchen der Tropfer abfallen und in die Blase zurückfließen.

Während dieser Zeit verläßt noch kein Destillat die Apparatur. Nun wird die Temperatur im Mantelgefäß und damit der Gasdruck langsam gesteigert, bis in der Kolonne der gewünschte Destillationsdruck erreicht ist, der am angeschlossenen Manometer abzulesen ist. Jetzt wird mit der Abnahme von Destillat begonnen.

Im allgemeinen wird zur Erhöhung der Trennschärfe bei niedrigen Drucken (etwa 30 *mm* Hg und darunter) destilliert. Es ist natürlich möglich, auch bei höheren Drucken zu destillieren, doch empfiehlt es sich dann, mit größeren Mengen zu arbeiten. In der Apparatur selbst wurden Destillationen bis zu 2 atm Druck ausgeführt.

Während mit dem Fortschreiten der Destillation die Temperatur in der Badflüssigkeit des Siedekölbchens wie üblich kontinuierlich langsam gesteigert wird[1]), muß natürlich während des Übergangs einer Fraktion die Temperatur im Mantelgefäß des Hahnschen Aufsatzes konstant gehalten werden, wobei eine zulässige Differenz von $\pm 1^0$ nicht überschritten

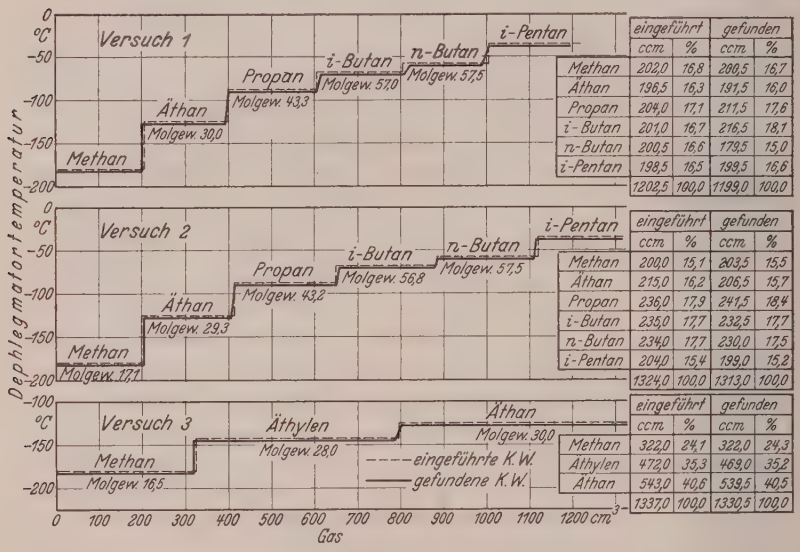
[1]) Was durch Eintauchen von Reagensgläsern mit Wasser oder Metallstäben in das Kühlbad leicht erreicht wird.

werden darf. Das wird erreicht durch ständiges kräftiges Rühren und durch wiederholte Zugabe kleiner Mengen flüssigen Stickstoffs.

Zur Temperaturmessung werden geeichte Pentanthermometer oder noch besser Thermoelemente verwandt.

Das Ende einer Fraktion ist daran zu erkennen, daß kein Gas mehr abgepumpt wird. Jetzt wird die Temperatur im Rückflußerzeuger soweit gesteigert, daß die nächste Fraktion destilliert. Die inzwischen übergegangenen wenigen *ccm* Gas werden als Zwischenfraktion aufgefangen und bei Errechnung der Analysenwerte zur Hälfte der voraufgegangenen

Fraktionierte Destillation von Kohlenwasserstoffgemischen bei 30 *mm* Druck.



	eingeführt		gefunden	
	ccm	%	ccm	%
Methan	202,0	16,8	200,5	16,7
Äthan	196,5	16,3	191,5	16,0
Propan	204,0	17,1	211,5	17,6
i-Butan	201,0	16,7	216,5	18,1
n-Butan	200,5	16,6	179,5	15,0
i-Pentan	198,5	16,5	199,5	16,6
	1202,5	100,0	1199,0	100,0

	eingeführt		gefunden	
	ccm	%	ccm	%
Methan	200,0	15,1	203,5	15,5
Äthan	215,0	16,2	206,5	15,7
Propan	236,0	17,9	241,5	18,4
i-Butan	235,0	17,7	232,5	17,7
n-Butan	234,0	17,7	230,0	17,5
i-Pentan	204,0	15,4	199,0	15,2
	1324,0	100,0	1313,0	100,0

	eingeführt		gefunden	
	ccm	%	ccm	%
Methan	322,0	24,1	322,0	24,3
Äthylen	472,0	35,3	469,0	35,2
Äthan	543,0	40,6	539,5	40,5
	1337,0	100,0	1330,5	100,0

Abb. 39.

und zur Hälfte der folgenden Fraktion zugeschlagen. Nach Überdestillieren der zweiten Fraktion wird bis zum Destillieren der nächsten eine weitere Zwischenfraktion aufgefangen usw.

Mit dieser Apparatur läßt sich eine ganz erhebliche Genauigkeit in der Bestimmung erreichen, wenn, wie schon weiter oben erwähnt ist, die Temperatur am Rückflußerzeuger exakt eingehalten wird, und wenn die Abnahme an Destillat so langsam erfolgt, daß zum Fraktionieren von etwa 1000 *ccm* gasförmiger Substanz etwa 2 Stdn. gebraucht werden. So gelingt es, z. B. beim Fraktionieren von Gemischen gasförmiger Kohlenwasserstoffe, Isobutan neben Normalbutan ebenso durch einmalige Destillation zu trennen, wie ferner Äthylen von Äthan mit guter Genauigkeit getrennt werden kann. Propylen fällt mit dem Propan in einer

Fraktion an. Der Anteil an ungesättigtem Kohlenwasserstoff muß auf chemischem Wege, z. B. durch Absorption in Bromwasser, ermittelt werden. Sind neben den Butanen auch die Butylene vorhanden, dann kann Isobutan von Normalbutan nicht mehr exakt getrennt werden. In diesem Fall empfiehlt es sich, die Butane zunächst als Sammelfraktion aufzufangen, den ungesättigten Anteil durch Absorption in Bromwasser zu entfernen und nun im Restgas in einer zweiten Destillation Isobutan vom Normalbutan zu trennen. Eine Reihe von Probeanalysen von Kohlenwasserstoffgemischen, die in der Abb. 39 angegeben sind, zeigt, daß die Kohlenwasserstoffe durch fraktionierte Destillation für analytische Zwecke exakt genug voneinander zu trennen sind.

Die Herstellung und den Verkauf der Apparatur hat die Hallesche Laboratoriumsgeräte-G. m. b. H., Halle a. S., Bergstraße 6, übernommen.

Indirekte Sulfattitration mit Bariumchlorid unter Anwendung von Natriumrhodizonat (oder Tetrahydroxychinonnatrium) als Indikator in Lösung.

Von

August Mutschin und **Robert Pollak.**

II. Mitteilung.

[Eingegangen am 28. Dezember 1936.]

Wir besprechen in dieser Mitteilung die Titration von Sulfat neben Ammonium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Zink-, Cadmium-, Ferri-, Aluminium-, Phosphat- und Nitrat-Ion. Am Schluß dieser Arbeit bringen wir eine zusammenfassende Arbeitsvorschrift.

Notwendige Maßflüssigkeiten.

a) 0,2 n-$BaCl_2$-Lösung: Etwa 24,5 *g* $BaCl_2 . 2 H_2O$ werden in 1 *l* Wasser aufgelöst. Die Titerstellung erfolgt empirisch in einer später beschriebenen Weise.

b) 0,2 n-$(NH_4)_2SO_4$-Lösung: Durch Verdünnen von konz. Schwefelsäure stellt man sich zunächst eine n-Schwefelsäure her. Den Titer dieser ungefähr n-Säure ermittelt man z. B. durch Titration einer entsprechenden Einwage von $KHCO_3$. Genau 200 *ccm* der eingestellten Schwefelsäure werden in einen 1000 *ccm*-Meßkolben pipettiert und hierauf mit konz. Ammoniak gegen Methylrot als Indikator neutralisiert. Der erste überschüssige Tropfen an Ammoniak wird mit 1 Tropfen konz. Salzsäure zurückgenommen und die überschüssige Salzsäure dann mit ungefähr 0,5 n-Ammoniak genau neutralisiert, so daß höchstens 1 Tropfen Ammoniak im Überschuß vorhanden ist. Danach füllt man mit destilliertem Wasser auf 1000 *ccm* auf. Den Titer dieser $(NH_4)_2SO_4$-Lösung gibt man am besten in *g* SO_4/*ccm* an.

Der Indikator.

Dieser wird durch Auflösen einer Messerspitze feingepulverten Natriumrhodizonats in etwa 4 *ccm* Wasser hergestellt. Seine gesättigte, wäßrige Lösung ist bei gewöhnlicher Temperatur nur ungefähr 3—4 Stdn. haltbar, so daß es erforderlich ist, die Indikatorlösung immer frisch zu bereiten.

Bestimmung von SO_4'' neben $NH_4^{\cdot}$.

Ausführung der Titrationen: Die ungefähr 50 *ccm* betragende Lösung, welche die zu bestimmende Sulfatlösung enthält, wird zunächst gegen Methylrot neutralisiert. Bei alkalischen Lösungen nimmt man hierzu konz. Salzsäure. Den ersten überschüssigen Tropfen Salzsäure nimmt man wieder mit etwa 0,5 n-Ammoniak zurück. Bei sauren Lösungen neutralisiert man mit konz. Ammoniak und nimmt den ersten überschüssigen Tropfen konz. Ammoniak wieder mit 1 Tropfen konz. Salzsäure zurück. Die überschüssige Salzsäure wird hierauf mit etwa 0,5 n-Ammoniak genau neutralisiert. Dann wird der Lösung soviel NH_4Cl zugefügt, daß mindestens 2% davon vorhanden sind. Hierauf setzt man 35% Aceton oder Alkohol zu. Stellt sich nach dem Zufügen des Lösungsmittels schwach saure Reaktion ein, kenntlich an der Rotfärbung des vorhandenen Methylrots, so behebt man sie durch Zusatz einiger Tropfen etwa 0,5 n-Ammoniak. Nach Zusatz von je 2—3 *ccm* 0,2 n-Bariumchloridlösung wird gut umgeschüttelt und mit einem Tropfrohr 1 Tropfen Natriumrhodizonatlösung zugegeben. Mit dem Zusatz der 0,2 n-$BaCl_2$-Lösung hört man auf, wenn der einfallende Tropfen Natriumrhodizonatlösung sich rot färbt und auf diese Weise den bereits eingetretenen Bariumüberschuß anzeigt. Nun schüttelt man um und läßt etwa 1 min stehen. Dann gibt man 1—1,5 *ccm* Natriumrhodizonatlösung mit Hilfe des Tropfrohres zu. Danach stellt sich entweder sofort oder nach kurzer Wartezeit die für eine gute Indikation erforderliche Blaurotfärbung ein. Bei zu kleinem Bariumüberschuß kommt es nicht zur Bildung des blauroten Farbtones in der Lösung. In diesem Fall gibt man noch 1—2 *ccm* 0,2 n-$BaCl_2$-Lösung und nachher noch einige Tropfen Natriumrhodizonatlösung hinzu, worauf sich nach kurzer Wartezeit der blaurote Farbton einstellt. Nachdem man in der Lösung den blauroten Farbton erhalten hat, kann der $BaCl_2$-Überschuß mit 0,2 n-$(NH_4)_2SO_4$-Lösung zurücktitriert werden. Zu diesem Zweck läßt man die 0,2 n-$(NH_4)_2SO_4$-Lösung aus der Bürette unter ständigem kräftigen Schütteln zutropfen. Die Zutropfgeschwindigkeit wird dabei so gewählt, daß zwischen 2 Tropfen immer ein Abstand von etwa 3 Sek. bleibt. Das ununterbrochene Zutropfenlassen der Ammonsulfatlösung wird solange fortgesetzt, als in der Lösung keine Veränderung des blauroten Farbtones zu bemerken ist. Einige Tropfen vor dem Titrationsende ist in der Lösung eine deutliche Aufhellung des Farbtones nach Orange zu bemerken. In dieser Phase unterbricht man die Titration sofort und

schüttelt kräftig. Um Verluste zu vermeiden, werden die Ränder des Titrierkolbens vorsichtig mit destilliertem Wasser abgespült, dem man $^1/_3$ des Volumens Aceton oder Alkohol zugesetzt hat. Nun wird von der 0,2 n-$(NH_4)_2SO_4$-Lösung immer nur 1 Tropfen zugefügt und nach Zusatz jedes Tropfens immer kräftig geschüttelt. Die zugesetzten Tropfen verursachen eine weitere Verschiebung des Farbtones nach Orangegelb. Das Titrationsende ist erreicht, wenn ein zugefügter Tropfen einen deutlichen Umschlag von Orange nach Hellgelb hervorruft.

In der nun folgenden Tabelle sind einige Titrationsergebnisse zusammengestellt. In der Spalte „vorgelegt" ist rechts die vorgelegte Sulfatmenge in Grammen angeführt. Die Spalte „gefunden" enthält links die mit Berücksichtigung des gravimetrisch gefundenen Titers der $BaCl_2$-Lösung errechneten SO_4-Beträge. Rechts stehen die bei Rechnung mit empirischem Titer gefundenen Sulfatwerte. Das Titrationsergebnis errechnet sich als Differenz zwischen dem der angewendeten $BaCl_2$-Lösung entsprechenden SO_4-Betrag und dem zur Rücktitration des $BaCl_2$-Überschusses verwendeten SO_4-Betrag.

Tabelle.

Nr.	Vorgelegt 0,2 n-$(NH_4)_2SO_4$-Lösung		Gefällt mit 0,2 n-$BaCl_2$-Lösung			Zurücktitriert 0,2 n-$(NH_4)_2SO_4$-Lösung		Gefunden g SO_4	
				entspr. g SO_4					
	ccm	entspr. g SO_4	*ccm*	grav.	emp.	*ccm*	entspr. g SO_4	mit grav. Titer	mit emp. Titer
1	1,00	0,0102	3,02	0,0291	0,0294	1,82	0,0186	0,0105	0,0108
2	3,00	0,0307	6,00	0,0578	0,0584	2,69	0,0275	0,0303	0,0309
3	3,99	0,0408	6,99	0,0673	0,0680	2,62	0,0268	0,0405	0,0412
4	5,00	0,0511	14,97	0,1442	0,1457	9,21	0,0941	0,0501	0,0516
5	5,00	0,0511	7,50	0,0722	0,0730	2,12	0,0217	0,0505	0,0513
6	6,00	0,0613	10,00	0,0963	0,0973	3,49	0,0357	0,0606	0,0616
7	6,98	0,0713	9,97	0,0960	0,0970	2,49	0,0254	0,0706	0,0716
8	8,00	0,0818	9,98	0,0961	0,0971	1,52	0,0155	0,0806	0,0816
9	9,00	0,0920	11,98	0,1154	0,1166	2,40	0,0245	0,0909	0,0921
10	9,00	0,0920	13,00	0,1252	0,1265	3,38	0,0345	0,0907	0,0920
11	11,00	0,1124	15,00	0,1445	0,1460	3,27	0,0334	0,1111	0,1126
12	12,00	0,1226	14,98	0,1443	0,1458	2,26	0,0231	0,1212	0,1227
13	15,00	0,1533	20,00	0,1926	0,1946	4,07	0,0416	0,1510	0,1530
14	17,00	0,1737	20,98	0,2020	0,2041	3,01	0,0308	0,1712	0,1733
15	19,95	0,2039	22,99	0,2214	0,2237	2,00	0,0204	0,2010	0,2033

Titer der angewendeten Maßflüssigkeiten:

1 *ccm* 0,2 n-$(NH_4)_2SO_4$-Lösung entspricht 0,01022 g SO_4;

1 *ccm* 0,2 n-$BaCl_2$-Lösung entspricht 0,00963 g SO_4 (gravimetrisch bestimmt);

1 *ccm* 0,2 n-$BaCl_2$-Lösung entspricht 0,00973 g SO_4 (empirisch bestimmt).

Aus der Tabelle ergibt sich, daß, abgesehen vom Versuch Nr. 1, die unter Verwendung des gravimetrisch ermittelten Titers der Bariumchloridlösung ausgerechneten SO_4-Werte alle niedriger sind, als die entsprechenden, vorgelegten Beträge. Die Fehler betragen ungefähr 1,5%. Für eine genaue maßanalytische Methode sind Fehler von dieser Größe nicht mehr zulässig. Befriedigende Werte würden sich ergeben, wenn man die gefundenen SO_4-Beträge um 1½% erhöhen würde. Da aber bei verschiedenen Fremdsalzbeträgen die Größe der Fehler verschieden ist, wurde von dieser Art der Fehlerverbesserung Abstand genommen. Es erwies sich als am zweckmäßigsten, den Titer der $BaCl_2$-Lösung unter den jeweiligen Bedingungen des Versuches zu ermitteln.

Zur Feststellung des empirischen Titers der 0,2 n-$BaCl_2$-Lösung für die Versuche der Tabelle wurden drei Titrationen von verschiedenen vorgelegten SO_4-Mengen zwischen 0,03 und 0,2 *g* SO_4, unter den gleichen Bedingungen wie die Versuche Nr. 2—15 (2% NH_4Cl, 35% Aceton, 100 *ccm* Endvolumen), ausgeführt. Die Berechnung des empirischen Titers erfolgte aus den Titrationsdaten nach der Formel

$$f_2 = \frac{(a + c) \cdot f_1}{b}.$$

Dabei bedeutet: a die Anzahl *ccm* vorgelegter 0,2 n-$(NH_4)_2SO_4$-Lösung.
b „ „ „ verwendeter 0,2 n-$BaCl_2$-Lösung.
c „ „ „ zum Zurücktitrieren verwendeter 0,2 n-$(NH_4)_2SO_4$-Lösung.
f_1 den Titer der 0,2 n-$(NH_4)_2SO_4$-Lösung in *g* SO_4/*ccm*.
f_2 den empirischen Titer der 0,2 n-$BaCl_2$-Lösung in *g* SO_4/*ccm*.

Aus den drei angeführten Titrationen wurde ein Mittelwert für f_2 errechnet und dieser als Rechnungsgrundlage bei den Versuchen Nr. 1—15 verwendet. Die mit dem empirischen Titer berechneten SO_4-Werte sind in der letzten Spalte der Tabelle verzeichnet.

Beim Vergleich der vorgelegten und der zuletzt erwähnten SO_4-Beträge ergibt sich, daß die Titrationsmethode bei Zugrundelegung des empirischen Faktors in einem ziemlich großen Bereich genügend genaue Werte liefert. Aus den verschieden großen, zur Fällung verwendeten Bariumchloridüberschüssen geht hervor, daß die Titrationsergebnisse in gewissen Grenzen von diesem Faktor unabhängig sind. Aus praktischen Erwägungen arbeitet man jedoch am besten mit Überschüssen von 2—3 *ccm* 0,2 n-$BaCl_2$-Lösung, um die Titrationsdauer abzukürzen. Höhere Sulfatbeträge als 0,2 *g* SO_4/100 *ccm* sind wegen der sehr störenden Inaktivierungserscheinungen nicht mehr genügend genau zu titrieren. Für das Titrationsvolumen sind 150—170 *ccm* bei 35% Aceton und und 2% Chlorid die obere Grenze.

Um auch festzustellen, inwieweit der empirische Titer von der Kon-

zentration des anwesenden Ammoniumchlorids abhängig ist, wurden einige Titrationen bei Gegenwart von 4% NH_4Cl wiederholt. Aus den Ergebnissen dieser Versuche ging hervor, daß der empirische $BaCl_2$-Titer von der anwesenden NH_4Cl-Menge (2 oder 4%) ziemlich unabhängig ist.

Bei Serienbestimmungen, bei denen unter immer gleichbleibenden Arbeitsbedingungen die Salzmengen in der Probe nicht sehr voneinander abweichen, ist es möglich, mit einem einmal eingestellten empirischen Titer auszukommen.

Handelt es sich um eine einzelne Sulfatbestimmung, so kann folgendermaßen verfahren werden: Zu der mit einem überschüssigen Tropfen etwa 0,5 n-NH_3-Lösung gegen Methylrot ganz schwach ammoniakalisch gemachten Lösung gibt man zunächst soviel festes Ammoniumchlorid zu, daß die Lösung dann einen Mindestgehalt von 2% Chlorid besitzt (den ursprünglichen Chloridgehalt der zu titrierenden Sulfatlösung kann man ungefähr aus den zum Neutralisieren verbrauchten Salzsäure-, bezw. Ammoniakmengen ermitteln). Hierauf gibt man 35 *ccm* Aceton und soviel Wasser zu, daß sich ungefähr 100 *ccm* ergeben. Dann titriert man wie bereits beschrieben. In einer zweiten Probe wird von der bekannten 0,2 n-$(NH_4)_2SO_4$-Lösung soviel vorgelegt, als dem in der ersten Titration ermittelten SO_4-Betrag ungefähr entspricht. (Aus dem Verbrauch an 0,2 n-$BaCl_2$- und 0,2 n-$(NH_4)_2SO_4$-Lösung leicht zu entnehmen.) Dazu gibt man einen ähnlichen Chloridbetrag wie ihn die ursprüngliche Probe enthielt. Man titriert hierauf wie bei der ersten Titration. Die Bestimmung des empirischen Faktors kann man wiederholen und hierauf einen Mittelwert errechnen.

Titration von SO_4'' neben $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$ oder $Mg^{\cdot\cdot}$.

Aus den bereits geschilderten Verhältnissen bei der maßanalytischen Sulfatbestimmung neben Ammoniumchlorid wurden analoge Bedingungen für die Titrationen neben NaCl, KCl oder $MgCl_2$ abgeleitet.

In Gegenwart von 1 bis 2% NaCl bei Zusatz von 1 bis 2% NH_4Cl wurden einige Titrationen ausgeführt und mit einem empirischen Titer stets brauchbare Resultate berechnet. Nur in Gegenwart von 0,4—1% KCl und 2% NH_4Cl wurde zur Feststellung des empirischen Titers die KCl-Menge möglichst ebenso groß gewählt wie in der unbekannten Sulfatprobe. Der empirische Faktor erwies sich von der jeweiligen KCl-Menge etwas abhängig, jedoch von der vorhandenen Sulfatmenge im allgemeinen unabhängig. Es muß hierzu noch bemerkt werden, daß 1 *g* KCl/100 *ccm* trotz 35% Aceton bereits deutliche Verzögerungserscheinungen hervorruft. Bei noch höherer KCl-Konzentration ist die Erkennung des Endpunkts nicht mehr so scharf möglich, wie in reinen ammoniumchloridhaltigen Lösungen. Titrationen neben 1—2% $MgCl_2$ und 1—2% NH_4Cl verlaufen ähnlich wie bei Anwesenheit von NaCl.

Titration von SO_4'' neben $Ca^{\cdot\cdot}$.

Da $CaSO_4$ in einem Gemisch von $^2/_3$ Raumteilen Wasser und $^1/_3$ Raumteil Aceton nur sehr wenig löslich ist, konnte die bisherige Arbeitsweise bei Gegenwart von Calciumsalz nicht beibehalten werden. Durch eine einfache Abänderung des bisher geübten Verfahrens, nämlich durch Zufügen des Acetons erst nach dem Zusatz überschüssiger $BaCl_2$-Lösung, ließ sich aber dieses Hindernis beseitigen. Beim Zurücktitrieren mit Ammoniumsulfatlösung muß hier wegen des Auftretens von Trägheitserscheinungen besonders auf gutes Umschütteln während der tropfenweisen Titration geachtet werden. Die Verzögerungserscheinungen sind besonders neben größeren Calciumsalzmengen beträchtlich, sodaß in diesem Fall vor dem Endpunkt sehr langsam titriert werden muß.

Die Brauchbarkeit dieser Methode konnten wir z. B. bei der SO_3-Bestimmung eines Trinkwassers dartun. Gravimetrisch fanden wir 13,6 *mg* SO_3/l. Wegen des niedrigen Sulfatgehaltes wurden für die titrimetrische Bestimmung 1000 *ccm* dieses Wassers mit Salzsäure gegen Methylrot neutralisiert; hierauf wurde auf etwa 50 *ccm* eingedampft, abgekühlt, mit NH_3 genau neutralisiert, wie dies eingangs beschrieben worden ist, und titriert. Der empirische Titer der 0,2 n-$BaCl_2$-Lösung wurde bei Gegenwart von etwa 0,5 *g* $CaCl_2$ eingestellt. In zwei Titrationen ergaben sich 13,0 und 13,6 *mg* SO_3 je Liter.

Titration von SO_4'' neben $Zn^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, PO_4''' und NO_3'.

Wie bereits früher[1]) erwähnt worden ist, muß neben Zn- oder Cd-Salz zur Erzielung einer blaurot gefärbten Bariumrhodizonatverbindung ein größerer Überschuß an $BaCl_2$ angewendet werden. 6—8 *ccm* überschüssige 0,2 n-$BaCl_2$-Lösung reichen im allgemeinen aus, während man sonst nur 2—3 *ccm* Bariumchloridüberschuß zu geben pflegt. Berücksichtigt man dies, so lassen sich Sulfattitrationen neben $Cd^{\cdot\cdot}$ oder $Zn^{\cdot\cdot}$ in üblicher Weise ausführen.

Sulfattitrationen können, wenn Ferri-Ion zugegen ist, nach unserer Methode erst nach vorheriger Abscheidung des Eisens als $Fe(OH)_3$ ausgeführt werden. Zur quantitativen Trennung versetzt man die Lösung, welche $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und SO_4'' enthält, zunächst mit 1 *g* NH_4Cl, erwärmt auf 70° C, gibt konz. Ammoniak hinzu, bis dessen Geruch eben vorwaltet, und hierauf noch 1 *ccm* konz. Ammoniak im Überschuß. Man filtriert vom ausgeschiedenen Ferrihydroxyd ab und wäscht den Niederschlag durch mehrmaliges Aufspritzen von heißem Wasser aus. Das Filtrat wird nun auf etwa 50 *ccm* eingeengt und mit Ammoniak oder Salzsäure gegen Methylrot, wie in dem Abschnitt „Ausführung der Titrationen" (S. 310) beschrieben worden ist, neutralisiert. Die Ausführung der SO_4''-

[1]) A. Mutschin und R. Pollak, diese Ztschrft. **108**, 8 (1937).

Titration in der nur noch NH_4Cl enthaltenden Lösung geschieht in üblicher Weise.

Titrationen von Sulfat neben $Al^{\cdots}$ und PO_4''' können nach unserer Methode nicht ausgeführt werden. Bei Anwesenheit von NO_3' muß vorher mit konz. Salzsäure abgeraucht werden.

Zusammenfassende Arbeitsvorschrift.

Die erforderlichen Maßflüssigkeiten, die Bereitung der Indikatorlösung sowie die Ausführung von Titrationen haben wir bereits eingangs geschildert. Bei Anwesenheit von NH_4Cl, NaCl, KCl, $MgCl_2$, $ZnCl_2$, $CdCl_2$ und nach vorheriger Abscheidung von Eisen wird stets in gleicher Weise titriert. Bei Gegenwart von Calciumsalz wird der Acetonzusatz ausnahmsweise nach dem Fällen mit überschüssigem Bariumchlorid vorgenommen. Nitrat muß vorher mit Salzsäure abgeraucht werden. Neben Phosphat- und Aluminium-Ion kann Sulfat nach unserer Methode nicht titriert werden. Über die Feststellung des empirischen Titers ist folgendes auszuführen:

Die Titerstellung der Bariumchloridlösung unter den Bedingungen der unbekannten Sulfatprobe wird in der Weise ausgeführt, daß man zunächst eine, dem SO_4-Betrag in der Probe ungefähr entsprechende Anzahl *ccm* der 0,2 n-$(NH_4)_2SO_4$-Lösung vorlegt. (Aus dem Verbrauch an 0,2 n-$BaCl_2$-Lösung, vermindert um die zum Rücktitrieren verwendete Anzahl *ccm* 0,2 n-$(NH_4)_2SO_4$-Lösung, ergibt sich die ungefähre Sulfatmenge in der Probe). Die vorgelegte Ammoniumsulfatlösung wird auf etwa 50 *ccm* mit Wasser verdünnt und mit ähnlichen Neutralsalzbeträgen versetzt wie sie in der Probe vorkommen. Die weiteren Operationen sind dieselben wie bei der ersten Titration. Der Bariumchloridüberschuß, die Acetonmenge, sind demnach so wie bei der Probe zu wählen. Die Berechnung des empirischen Faktors haben wir auf S. 312 angegeben. Dort, wo Serien sulfathaltiger Proben in gleicher Weise vorbereitet werden, kommt man mit einem einmal ermittelten empirischen $BaCl_2$-Faktor aus.

Anhang.

Wird $BaSO_4$ bei Abwesenheit von Aceton mit $BaCl_2$ aus wäßrigen Sulfatlösungen in der Kälte ausgefällt, so kann man am Niederschlag unter dem Mikroskop nichts Besonderes feststellen. Auch ist bekannt, daß solches Bariumsulfat praktisch kaum filtriert werden kann. Demgegenüber zeigt der Niederschlag, in Gegenwart von Aceton gefällt, deutlich krystallinische Beschaffenheit. Auffällig ist aber, daß bei 10% Aceton $BaSO_4$-Krystalle entstehen, die fast doppelt so groß sind als bei halb (5%) oder doppelt (20%) so viel Aceton. Setzt man der 10% Aceton enthaltenden Sulfatlösung 1—2% NH_4Cl hinzu und fällt hierauf $BaSO_4$ aus, so erhält man noch größere Krystalle als in rein acetonischen Lösungen.

Wir haben nun einzelne Sulfatproben bei Gegenwart von 1% NH_4Cl und 10% Aceton salzsauer oder essigsauer gemacht, auf 200 *ccm* verdünnt, mit etwa 0,2 n-$BaCl_2$-Lösung im Überschuß unter stetem Rühren tropfenweise gefällt. Das Absitzen des Niederschlags in der kalten Lösung war nach 10—15 min vollständig. Mit und ohne Absitzenlassen konnte das krystallinische Bariumsulfat stets durch ein Weißbandfilter (Schleicher und Schüll) glatt filtriert werden. Die Niederschläge wurden getrocknet, samt Filter verascht, geglüht usw. Die Resultate stimmten innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen mit den Vergleichsbestimmungen nach E. Hintz und H. Weber[1]) überein. Eine weitere Bearbeitung dieser Feststellungen wäre nach unserer Meinung wünschenswert. Inwieweit bei Gegenwart verschiedener reaktionsfremder Kationen und Anionen danach noch brauchbare Ergebnisse erzielt werden, können wir allerdings nicht voraussagen.

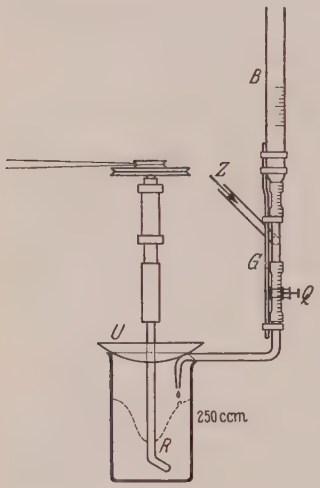


Abb. 40.

Zum Abschluß unserer Ausführungen erwähnen wir noch, daß beide Verfahren, sowohl die Tüpfelmethode[2]) als auch die Titration mit Indikation in Lösung dort, wo serienweise Sulfatbestimmungen gemacht werden, namentlich für technische Zwecke, am Platze sind, da sie eine beträchtliche Abkürzung des Analysenverfahrens gestatten. Dort jedoch, wo nur einzelne, genaue SO_4-Bestimmungen gefordert werden, wird man sie kaum verwenden können. Eine praktische Anordnung bei mechanischem Rühren für Serientitrationen nach der indirekten Methode, zeigen wir in Abb. 40.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle dem Vorstand des Institutes für analytische Chemie an der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn, Herrn o. ö. Prof. Dr. A. Kurtenacker für das Interesse, das er der Durchführung dieser Arbeiten entgegengebracht hat, ergebenst zu danken.

Brünn, Institut für analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

---

[1]) Diese Ztschrft. **45**, 43 (1906). — [2]) A. Mutschin und R. Pollak, diese Ztschrft. **106**, 385 (1936); **107**, 18 (1936).

Chromotropsäure als Indikator bei Fluorescenz-Maßanalysen.

Von

E. A. Kocsis und Z. v. Sz. Nagy.

Mitteilung aus dem Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Königl. Ung. Franz Josef-Universität in Szeged (Direktor: Prof. A. v. Kiss).

[Eingegangen am 5. Februar 1937.]

Chromotropsäure (1,8-Dioxynaphthalin-3,6-disulfosäure) wird als spezielles Reagens zum Nachweis von Titansäure[1]), Chromsäure[2]), Silber[3]) und Eisen[3]) schon lange gebraucht. Wir konnten beobachten, daß die goldgelbe, wäßrige Lösung der Chromotropsäure durch Säurezusatz hellgelb wird, durch Zusatz von Alkalien aber ins Violettrote umschlägt. Wir bemerkten auch, daß die verdünnte wäßrige Lösung der Chromotropsäure im filtrierten ultravioletten Licht eine hellblaue Eigenfluorescenz zeigt, die mit ansteigender Konzentration allmählich dunkler wird; eine 5%ige Lösung ist in ultraviolettem Licht schon ganz undurchsichtig grünlichbraun. Die Fluorescenz der sehr verdünnten wäßrigen Lösung wird durch Zusatz geringer Laugenmengen erheblich gesteigert, so daß ein leuchtender Farbton auftritt, während schon geringe Säuremengen die Fluorescenz gänzlich auslöschen. Auf Grund dieser Eigenschaften schien uns die Chromotropsäure als ein geeigneter Indikator zur Alkalimetrie, bezw. Acidimetrie zu sein.

Wir verwendeten bei unseren Versuchen 0,1 n-Salzsäure, 0,1 n-Natronlauge und eine nach K. A. Hofmann[1]) bereitete 5%ige wäßrige Lösung der Chromotropsäure[4]). Die Titerstellung der Säure und Lauge erfolgte auf dem üblichen Weg[5]). Von der Indikatorlösung wurden je nach dem Volumen der Reaktionslösung 5—8 Tropfen zugesetzt.

Die Maßanalysen wurden in nichtfluorescierenden Glasgefäßen in dunklem Raum unter Belichtung mit dem filtrierten ultravioletten Licht der U. V.-Lampe durchgeführt, die M. Haitinger[6]) in Zusammenarbeit mit der Firma Optische Werke C. Reichert, Wien, entwickelt hat. Die Belichtung der Flüssigkeitsoberfläche erfolgte mit dem Spiegelperiskop des

---

[1]) K. A. Hofmann, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **45**, 2480 (1912). N. A. Tananaeff und G. A. Patschenko, Ztschrft. f. anorg. Chem. **150**, 163 (1926); vergl. diese Ztschrft. **69**, 245 (1926). — [2]) P. Koenig, Landw. Jahrb. **39**, 775 (1910); vergl. diese Ztschrft. **62**, 231 (1923). G. Gutzeit, Helv. Chimica Acta **12**, 840 (1929). — [3]) G. Gutzeit, Helv. Chimica Acta **12**, 837 (1929); vergl. diese Ztschrft. **82**, 178 (1930). — [4]) Mercks Reagenzien für die Mikroanalyse Nr. 233. — [5]) F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, II, 11. Aufl., S. 473, 477 (1923). — [6]) Pharm. Monatsh. **12**, 80 (1931); Mikrochemie **9**, 430 (1931); Min. u. Petrograph. Mitt. **45**, 463 (1934).

Apparates. Wir rührten die Lösung während des Titrierens mit einem nichtfluorescierenden Glasstab.

Bei dem Titrieren der Säure mittels der genannten Lauge bekommt die nichtfluorescierende Lösung in der Nähe des Äquivalenzpunktes einen sehr schwachen, kaum bemerkbaren bläulichgrauen Stich, der scharf beim Äquivalenzpunkt ins Hellblaue umschlägt. Dieser Farbton ist mit der Fluorescenzfarbe der wäßrigen Chromotropsäurelösung identisch. Durch weiteren Zusatz von Lauge wird die Farbe leuchtend stark und ändert sich dann durch einen übermäßigen Laugezusatz nicht mehr weiter.

Wird Lauge mit Säure titriert, so ändert sich die hellblaue Fluorescenzfarbe des Ansatzes nur scharf beim Äquivalenzpunkt. Das Leuchten der Farbe erlischt hier ganz plötzlich, während der hellblaue Farbton gut bemerkbar ins hell Bläulichgraue umschlägt. Durch weiteren Säurezusatz tritt keine wesentliche Änderung mehr auf.

Die Versuchsergebnisse haben wir in Tab. I zusammengefaßt.

Tabelle I.

Ansatz 0,1 n-Salzsäure *ccm*	Verbrauchte 0,1 n-Natronlauge *ccm*	Ansatz 0,1 n-Natronlauge *ccm*	Verbrauchte 0,1 n-Salzsäure *ccm*
10	9,10	10	8,77
10	9,11	10	8,78
10	9,10	10	8,78
10	9,11	10	8,76
20	18,20	20	17,55
20	18,22	20	17,57
20	18,20	20	17,58
20	18,21	20	17,57

Titriert man in Gegenwart von Methylorange, so entsprechen 10 *ccm* 0,1 n-Salzsäure 9,10 *ccm* 0,1 n-Natronlauge, bezw. 10 *ccm* 0,1 n-Natronlauge 8,78 *ccm* 0,1 n-Salzsäure.

Zur Entscheidung darüber, ob die Chromotropsäure auch zur Titerstellung der Salzsäure mit Hilfe von Kaliumbicarbonat als Standardsubstanz geeignet ist, haben wir ebenfalls Versuche ausgeführt. Die diesbezüglichen Versuchsdaten sind in Tab. II (S. 319) zusammengefaßt, woselbst auch die in Gegenwart von Methylorange ausgeführten Kontrollbestimmungen mitgeteilt sind.

Wie aus den Tab. I und II ersichtlich ist, zeigen die in Gegenwart von Chromotropsäure im Ultraviolett ausgeführten Maßanalysen untereinander, wie auch im Vergleich mit den in Gegenwart von Methylorange

ausgeführten Bestimmungen eine gute Übereinstimmung. Daraus kann wohl mit Recht geschlossen werden, daß der Umschlagswert der Chromotropsäure etwa dieselbe Größe hat, wie der von Methylorange ($p_H = 3{,}1$ bis 4,4). Die Chromotropsäure kann also als Indikator bei der Fluorescenzmaßanalyse in solchen Fällen mit Erfolg verwendet werden, bei denen — wenn es möglich wäre — die Maßanalyse in Gegenwart von Methylorange ausgeführt würde. Es trifft dies in Fällen von farbigen Lösungen zu. Solche Lösungen dürfen aber selbstverständlich nur dann der Fluorescenzmaßanalyse unterworfen werden, wenn die färbende Substanz die Indikation der Chromotropsäure nicht beeinflußt.

Tabelle II.

Indikator: Methylorange			Indikator: Chromotropsäure		
Ansatz $KHCO_3$ *g*	Verbrauchte 0,1 n-Salzsäure *ccm*	Faktor	Ansatz $KHCO_3$ *g*	Verbrauchte 0,1 n-Salzsäure *ccm*	Faktor
0,2780	27,80	0,9989	0,1316	13,20	0,9981
0,1790	17,90	0,9989	0,1534	15,38	0,9985
0,1438	14,36	0,9990	0,1712	17,16	0,9987

Wir haben auch untersucht, ob die Chromotropsäure als Indikator bei dem Titrieren anderer Säuren Verwendung finden könnte. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigten, daß Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure auf diese Weise ohne weiteres titriert werden können. Die Chromotropsäure kann dagegen zur Bestimmung von Essigsäure nicht gebraucht werden, da der Farbenumschlag nicht scharf ausgeprägt ist, sondern kontinuierlich verläuft.

Da an der Chromotropsäurelösung auch bei Tageslicht eine Farbveränderung mit wechselndem p_H-Wert beobachtet werden kann, haben wir auch diesbezügliche Maßanalysen ausgeführt. Es zeigte sich dabei, daß bei Tageslicht nur Lauge mit Säure titriert werden kann, nicht aber umgekehrt.

Titriert man Lauge mit Säure, so schlägt die violettrote Farbe der Lösung beim Äquivalenzpunkt ganz plötzlich scharf ins dunkel Goldgelbe um. Durch weiteren Säurezusatz geht dieser goldgelbe Farbton allmählich ins Hellgelbe über. Der Endpunkt dieser letzteren Farbänderung ist jedoch wegen des kontinuierlichen Übergangs nicht gut bemerkbar. Der Äquivalenzpunkt, d. h. das Erscheinen des goldgelben Farbtones fällt in den Indikationsbereich des Phenolphthaleins. Diesbezügliche experimentell begründete Beweise haben wir in Tab. III (S. 321) zusammengefaßt. Könnte man den Umschlagspunkt des goldgelben Farbtones ins Hellgelbe scharf beobachten, so würde dieser wahrscheinlich

mit dem in Gegenwart von Methylorange bestimmten Äquivalenzpunkt gleich sein. Diese Vermutung gewinnt eine sichere Stütze in der Tatsache, daß die im ultravioletten Licht titrierte Lösung bei Tageslicht ebenfalls den hellgelben Farbton zeigt.

Titriert man Säure mit Lauge, so sollte — im Sinne des oben Gesagten — die hellgelbe Farbe des Indikators beim Äquivalenzpunkt in eine tief goldgelbe Farbe umschlagen. Die Farbänderung erfolgt tatsächlich beim von vornherein kontrollierten Äquivalenzpunkt, sie kann aber erst nach einigen Tropfen Laugenüberschuß festgestellt werden. Die Farbänderung ist also nicht so scharf, daß man sie bei einer Lösung unbekannten Titers bei Tageslicht erkennen könnte, obwohl dieser Farbenumschlag mit dem im ultravioletten Licht beobachteten identisch wäre und zugleich dem Umwandlungspunkt von Methylorange entsprechen würde. Dies kann um so mehr behauptet werden, als die Lösung im Tageslicht eben die tief goldgelbe Farbe zeigt und das dem Methylorange entsprechende Resultat liefert, wenn wir dieselbe Titration im ultravioletten Licht ausführen. Wenn man jetzt diese Lösung bei Tageslicht mit Lauge weiter titriert, so vertieft sich der Farbton unter der Einwirkung einiger Tropfen Lauge, schlägt aber nach weiterer Zugabe einiger Tröpfchen rasch in die violettrote Farbe der stark alkalischen Reaktion um.

Das Resultat ist bei Erreichen der violettroten Farbe um 1,2% höher als das in Gegenwart von Methylorange oder im ultravioletten Licht erzielte. Dieser Wert liegt also weit über dem durch die früheren Versuche festgestellten Äquivalenzpunkt; seine Benutzung würde somit ein unbrauchbares Resultat liefern. Infolgedessen ist die Chromotropsäure zu den bei Tageslicht ausgeführten Titrationen als Indikator nicht geeignet.

Da die Chromotropsäure bei der direkten Titrierung der Lauge als Indikator sich als dem Phenolphthalein entsprechend erwies, und die beim Äquivalenzpunkt auftretende gelbe Farbe nicht zu stören schien, so haben wir versucht, sie an Stelle von Phenolphthalein zur Titration von Lauge und Carbonat nebeneinander nach R. B. Warder[1]) zu verwenden. Diese Titrationen wurden so ausgeführt, daß man nach dem in der Anwesenheit von Chromotropsäure erreichten Umschlagspunkt — wobei schon die ganze Menge der Lauge und die halbe Menge des Carbonates titriert wurde — nach Zugabe der üblichen Menge von Methylorange weiter titrierte. Die diesbezüglichen Ergebnisse sind in Tab. III zusammengestellt.

Die in Tab. III zusammengefaßten Resultate zeigen, daß die Chromotropsäure bei der nebeneinander ausgeführten Bestimmung von

[1]) F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, II, 11. Aufl., S. 486 (1923).

Lauge und Carbonat als Indikator bei Tageslicht sehr gut verwendet werden kann.

Tabelle III.

Ansatz 0,1 n-Natronlauge *ccm*	In Gegenwart von Phenolphthalein verbrauchte 0,1 n-Salzsäure *ccm*	In Gegenwart von Methylorange verbrauchte 0,1 n-Salzsäure *ccm*	Ansatz 0,1 n-Natronlauge *ccm*	In Gegenwart von Chromotropsäure verbrauchte 0,1 n-Salzsäure *ccm*	In Gegenwart von Methylorange verbrauchte 0,1 n-Salzsäure *ccm*
20	17,13	17 57	20	17,13	17,57
20	17,12	17,58	20	17,12	17,58
20	17,14	17,58	20	17,12	17,58
20	17,12	17,56	20	17,14	17,57

Wir sehen also, daß der Umschlagspunkt der Chromotropsäure im ultravioletten Licht ein anderer ist als bei Tageslicht. Obwohl die Chromotropsäure als Indikator auch bei Tageslicht gut brauchbar ist, halten wir sie eher als Fluorescenzindikator für bedeutungsvoll, da man ihre Farbänderung im ultravioletten Licht sehr leicht und genau beobachten und sie im Indikationsgebiet des Methylorange in jeder Hinsicht verwenden kann. Die praktische Verwendung der Chromotropsäure soll an anderer Stelle erörtert werden.

Wir danken auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. A. v. Kiss für sein Entgegenkommen.

Einfacher Apparat zur schnellen Bestimmung der Feuchtigkeit nach der Carbidmethode.

Von

L. M. Jolson[1]).

Wissenschaftliches Untersuchungsinstitut
zur Erforschung der farbigen Metalle, Moskau.

[Eingegangen am 19. Januar 1937.]

Von den vielen Methoden zur Bestimmung der Feuchtigkeit in verschiedenen Produkten ist die Carbidmethode die einfachste; sie gibt auch genügend genaue Werte. Die Umsetzung verläuft dabei nach der Gleichung:

$$CaC_2 + 2\,H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2.$$

Danach bildet 1 *g* Wasser 0,716 *g* Acetylen, und diese Menge nimmt bei 0^0 ein Volumen von 610 *ccm* und bei 25^0 ein solches von 667 *ccm* ein.

[1]) Aus dem Russischen übersetzt von W. Dehio.

Ein Hindernis für die weitere Verbreitung der Methode in der Praxis bildete aber die dazu notwendige, verhältnismäßig komplizierte Apparatur. Ich habe nun einen einfachen Apparat zusammengestellt, der sich bereits in verschiedenen Fabriken und Industriezweigen gut eingeführt hat. Und zwar haben chemische, metallurgische Fabriken, Silicatwerke, Mehlmühlen, Kohlenbergwerke u. a. ihn mit Erfolg verwendet.

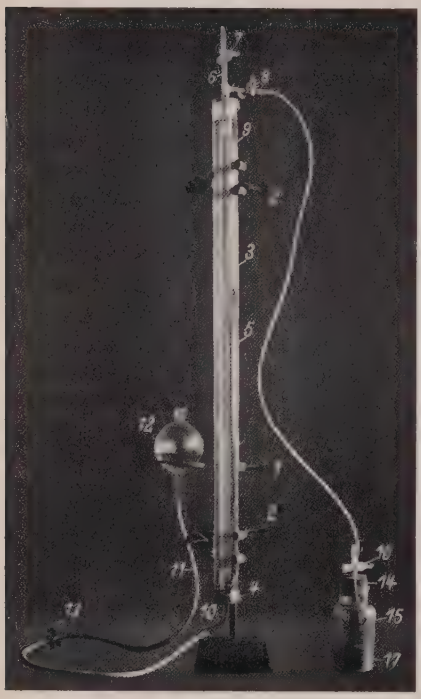


Abb. 41.

Der Apparat (Abb. 41) besteht aus einem gewöhnlichen Stativ nach Bunsen von 75 *cm* Höhe, das einen Ring (1) im Durchmesser von 5 *cm* und zwei Klammern (2) für den Kühler trägt. Die Klammern halten ein gewöhnliches Glasrohr (3) von etwa 40 *mm* Durchmesser und 700 *mm* Länge in vertikaler Richtung. Das Rohr ist unten durch einen passenden Gummistopfen (4) verschlossen, durch den das untere Ende einer Bürette nach Mohr oder Schellbach (5) von 100 *ccm* Inhalt hindurchgeht. Am oberen Ende ist die Bürette mittels einer Kordel befestigt. Außerdem ist noch an diesem oberen Ende ein gläsernes T-Stück (6) angeschmolzen, das einen oberen (7) und einen seitlichen Hahn (8) trägt. An Stelle des angeschmolzenen T-Stücks kann auch ein gewöhnliches mittels eines guten Gummischlauches an der Bürette befestigt werden, und die Hähne 7 und 8 können durch Gummischläuche und Mohrsche Klammern ersetzt werden. Wenn es gewünscht wird, kann man das T-Stück auch einschleifen lassen. Am seitlichen Rohr des T-Stücks hängt man ein Thermometer (9) zwischen Glasrohr und Bürette ein. Das Auslauf-Ende der Bürette (5), welches aus dem Gummistopfen (4) herausragt, ist durch einen Gummischlauch (11) mit der Kugel eines Tropftrichters (12) von 200 *ccm* Inhalt verbunden. Es empfiehlt sich, das Auslauf-Ende der Bürette durch ein angeschmolzenes rechtwinklig gebogenes Glasrohr (10) zu verlängern und dieses mittels eines Gummischlauches mit der Kugel (12) zu verbinden. Den Gummischlauch versieht man mit einem Mohrschen Quetschhahn (13).

Das seitliche Rohr (8) des T-Stücks (6) ist durch einen Gummischlauch mit einem Glasrohr verbunden, welches durch den Gummistopfen (14) hindurchführt. Dieser Gummistopfen (14) ist fest auf das Entwicklungsgefäß (15), ein breithalsiges Materialglas von 200 *ccm* Inhalt, aufgesetzt. Der Stopfen besitzt noch eine zweite Bohrung, durch die ein kurzes Glasrohr mit Hahn (16) führt. Außerdem fertigt man sich einen Gummistopfen (17) an, wie ihn die Abb. 42 zeigt. Dieser Stopfen besitzt eine vertikale Bohrung (18) von 15 *mm* Durchmesser, die am verjüngten Ende des Stopfens mit einer Scheibe (19) abgeschlossen ist. Dadurch erhält man einen Hohlraum im Stopfen, der ungefähr 1 *g* Carbid aufnimmt. In die Seitenwände des Stopfens bohrt man zwei Öffnungen, durch die man die Enden einer Drahtschlinge (20) aus blankem Kupferdraht (Glockendraht) steckt.

Die Bestimmung führt man in folgender Weise aus: Die Kugel (12) setzt man bei geschlossenem Hahn (13) auf den Ring (1) und hebt sie soweit, daß der Meniskus der Flüssigkeit in der Kugel sich über dem Nullpunkt der Bürette (5) befindet. Dann öffnet man den Hahn 7 und den Quetschhahn 13 und läßt die Flüssigkeit in die Bürette bis zum Nullpunkt einfließen. In diesem Augenblick schließt man schnell den Hahn 7 und senkt den Ring mit der Kugel etwas. Hat man den Apparat soweit eingestellt, so wägt man so viel von der zu untersuchenden Substanz ab, als etwa 0,15 *g* Wasser entspricht, und bringt sie restlos in das vollständig trockne Entwicklungsgefäß (15). Hierauf füllt man die Höhlung (18) des Stopfens mit Carbid, reinigt den Stopfen äußerlich von etwa anhaftendem Carbid und bringt ihn vorsichtig in das auf den Tisch gestellte Entwicklungsgefäß. Dabei hält man ihn an der Drahtschleife und achtet darauf, daß kein Carbid verschüttet wird. Man setzt dann den Stopfen (14) bei offnem Hahn (16) fest auf das Entwicklungsgefäß, schließt Hahn (16) und öffnet den Seitenhahn (8) an dem T-Stück der Bürette, wobei sich die Flüssigkeit in der Bürette etwas senkt. Nun schüttelt man das Entwicklungsgefäß so, daß das Carbid aus dem Stopfen fällt und sich mit der Substanz mischt. Das Umschwenken des Entwicklungsgefäßes setzt man solange fort, bis das Niveau der Flüssigkeit in der Bürette konstant bleibt. Beim Umschwenken faßt man das Entwicklungsgefäß so am Hals an, daß der Verschlußstopfen sich nicht lockert oder in den Flaschenhals hineingedrückt wird, da sonst die Bestimmung wiederholt werden muß. Sodann senkt man die Kugel (12) langsam, bis das Niveau der Sperrflüssigkeit in der Kugel und in der Bürette wieder gleich ist, wodurch das Gasvolumen in der Bürette auf Atmosphärendruck eingestellt wird. Ohne weiter die Kugel (12) zu bewegen, liest man das Gasvolumen in der Bürette ab, schließt dann den

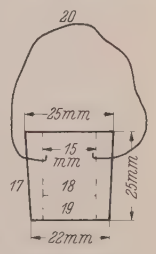


Abb. 42.

Hahn 8 am Seitenrohr des T-Stücks, notiert die Temperatur und kann aus der am Schluß wiedergegebenen Tabelle die Gramme Feuchtigkeit, die der erhaltenen Anzahl *ccm* Acetylen bei der betreffenden Temperatur und 760 *mm* Druck entsprechen, ablesen. Der Prozentgehalt der zu untersuchenden Substanz an Wasser berechnet sich aus der Formel:

$$H_2O = \frac{a \times 100}{p}.$$

In dieser bedeutet a die Menge der Feuchtigkeit nach der Tabelle (S. 325) und p die Einwage.

Nach Beendigung der Bestimmung reinigt man das Entwicklungsgefäß und die Stopfen aufs sorgfältigste, wozu man zweckmäßig die Stopfen mit einem trocknen Papier oder Tuch abreibt. Das Entwicklungsgefäß reinigt man mit einer trocknen Bürste ohne es auszuwaschen. Die Bestimmung läßt sich in 10 min ausführen; die Genauigkeit beträgt bei pulverförmigen Substanzen $\pm$ 0,2%, bei feuchten, schmierigen Substanzen $\pm$ 0,7%.

Als Verschlußflüssigkeit für die Bürette dient eine rot gefärbte und mit Acetylen gesättigte Kochsalzlösung (360 *g/l*). Den Zwischenraum zwischen der Bürette und dem Glasrohr füllt man mit ausgekochtem und im Arbeitsraum aufbewahrtem destilliertem Wasser, um eine gleichmäßige Temperatur des Gases zu erreichen. Ausgekochtes Wasser ist aus dem Grund nötig, weil sich sonst Luftbläschen an dem Glasrohr und der Bürette bilden würden, die die Ablesungen stören.

Handelt es sich bei der Bestimmung um sehr feuchtes, schmieriges oder leicht an den Wandungen des Gefäßes klebendes Material, so arbeitet man in folgender Weise: Man schüttet in das Entwicklungsgefäß etwa 30 *g* trocknen, ausgeglühten Sand, wägt das Gefäß mit dem Sand, bringt dann eine etwa 0,15 *g* Wasser enthaltende Menge der zu untersuchenden Substanz in das Gefäß und stellt das Gewicht bis auf 0,01 *g* fest. Dann vermischt man den Sand mit der Probe, indem man das Gefäß in rotierende Bewegung versetzt, und verfährt im übrigen weiter wie oben.

Bei Massenbestimmungen ist es ratsam, in den Gummischlauch, der das Entwicklungsgefäß 14 mit dem Seitenhahn 8 des T-Stücks verbindet, ein Stück Glasrohr einzuschalten und in dieses etwas trockne Watte zu bringen. Dadurch wird vermieden, daß durch das Gas Stückchen vom Carbid in das Seitenrohr oder die Bürette mitgerissen werden. Auch in das Glasrohr mit dem Hahn 16 auf dem Entwicklungsgefäß bringt man vor den Hahn etwas Watte, um ein Verstopfen des Rohres zu vermeiden. Schwankungen im Atmosphärendruck kann man vernachlässigen, und nur bei sehr genauen Bestimmungen rechnet man in bekannter Weise auf 760 *mm* Druck um, und entnimmt dann die Werte der Tabelle (S. 325).

Tabelle.

Volumen des Acetylens in *ccm*	Temperatur														
	0—1°	2°	3—4°	5°	6—7°	8—9°	10°	11—12°	13—14°	15—16°	17—18°	19—20°	21°	22—23°	24—25°
	Wassergehalt in *g*														
10	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015
20	0,033	0,033	0,032	0,032	0,032	0,032	0,032	0,031	0,031	0,031	0,031	0,031	0,030	0,030	0,030
30	0,049	0,049	0,049	0,048	0,048	0,048	0,047	0,047	0,047	0,046	0,046	0,046	0,046	0,045	0,045
40	0,066	0,065	0,065	0,064	0,064	0,064	0,063	0,063	0,062	0,062	0,062	0,061	0,061	0,060	0,060
50	0,082	0,082	0,081	0,081	0,080	0,079	0,079	0,078	0,078	0,077	0,077	0,076	0,076	0,075	0,075
60	0,098	0,098	0,097	0,097	0,096	0,095	0,095	0,094	0,094	0,093	0,092	0,092	0,091	0,091	0,090
70	0,115	0,114	0,113	0,113	0,112	0,111	0,110	0,110	0,109	0,109	0,108	0,107	0,106	0,106	0,105
80	0,131	0,130	0,130	0,130	0,129	0,128	0,127	0,127	0,126	0,125	0,124	0,123	0,122	0,122	0,121
90	0,148	0,147	0,146	0,145	0,144	0,143	0,142	0,141	0,140	0,140	0,139	0,138	0,137	0,136	0,135
100	0,164	0,163	0,162	0,161	0,160	0,159	0,158	0,157	0,156	0,155	0,154	0,153	0,152	0,151	0,150

Die Zwischenwerte erhält man durch Interpolation.

Über die jodometrische Bestimmung der Sulfide in Cyanidlösungen.

Von

W. D. Djatschkow und L. P. Sajzewa.

Leningrad, Laboratorium für physikalische Chemie im Institut für mechanische Aufbereitung von Kohle und Erzen „Mechanobr".

[Eingegangen am 3. November 1936.]

Zur Bestimmung der Alkalisulfide in Anwesenheit von Kalium- oder Natriumcyanid sind mehrere Methoden vorgeschlagen werden, die keine Übereinstimmung zeigen.

Th. Ewan[1]) hat die gravimetrische Methode (Bestimmung des Schwefels als Bariumsulfat), die colorimetrische Methode von G. W. Williams[2]) und die jodometrische Methode mit der direkten Titrierung mittels Bleinitratlösung verglichen und festgestellt, daß die jodometrische Methode von W. Feld[3]), die sich auf das Auffangen des Schwefelwasserstoffs in titrierter Jodlösung gründet, die genaueste, aber auch die umständlichste Methode ist.

E. C. Rossiter[4]) hat die colorimetrische Methode von Williams und die Evans-Methode der Titrierung mittels Bleinitratlösung mit der gravimetrischen „Quecksilbermethode" verglichen, die auf der Gewinnung des in Cyanidlösungen nicht lösbaren Quecksilbersulfids beruht, und gefunden, daß „die Quecksilbermethode" noch ungenauer ist als die beiden anderen, die er kontrollierte.

J. Clennel[5]) beschreibt vier Methoden zur Bestimmung der Sulfide in Cyaniden:

1. Die gravimetrische Methode — die Fällung als Bleisulfid und nachfolgende Oxydierung zum Sulfat.

2. Die Fällung als Bleisulfid und volumetrische Bestimmung als Rhodanid.

3. Die colorimetrische Bestimmung mit Natriumnitroprussid.

4. Die volumetrische Methode, die auf der Fällung des Sulfids durch komplexes Silbercyanid mit nachfolgender Titrierung des entstandenen Kaliumcyanids beruht.

Wir hatten das Ziel vor Augen, die genaueste und schnellste Methode

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **28**, 10 (1909); vergl. diese Ztschrft. **62**, 152 (1923). — [2]) Journ. Chem. Metall Soc. South Afrika **6**, 170 (1905); Journ. Soc. Chem. Ind. **25**, 137 (1906); vergl. diese Ztschrft. **62**, 153 (1923). — [3]) Journ. f. Gasbeleuchtung **46**, 561, 629 (1903); vergl. diese Ztschrft. **46**, 739 (1907). — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. **30**, 583 (1911); vergl. diese Ztschrft. **62**, 153 (1923). — [5]) The Chemistry of Cyanide Solution (1910).

der Bestimmung des Sulfids in Anwesenheit von Cyaniden auszuwählen. Dabei berücksichtigten wir die gravimetrische, die jodometrische und die Rhodanid-Methode nicht, weil sie zu viel Zeit beanspruchen. Die colorimetrische Methode, die Methode der direkten Titrierung durch Bleinitrat und die Methode mit komplexem Silbercyanid konnten wir nicht gebrauchen, weil wir sie als unzuverlässig ansehen.

Wir versuchten auch auf potentiometrischem Wege Sulfid und Cyanid zu trennen, doch erhielten wir keine befriedigenden Resultate. Es schien uns am zweckmäßigsten, die jodometrische Methode etwas abzuändern, um die Sulfide schnell und genau in Anwesenheit von Cyaniden zu bestimmen.

Wir gingen von der Tatsache aus, daß saure Jodlösung mit Blausäure nicht reagiert, und setzten der Jodlösung ein Gemisch von Natriumsulfid und Kaliumcyanid zu. Durch Zurücktitrieren mit Thiosulfat haben wir das Natriumsulfid in der zu untersuchenden Lösung festgestellt. In einem besonderen Anteil bestimmten wir Kaliumcyanid nach Liebig, nach vorhergehender Abscheidung des Sulfids mit Bleicarbonat.

Bei dieser Arbeit haben wir Jod, das durch Sublimation gereinigt worden war, verwendet. Natriumsulfid wurde nach H. Böttger[1]) hergestellt, in Alkohol aufbewahrt und ergab nach der Analyse nicht mehr als 0,06% Oxydationsprodukte. Das auf diese Art frisch hergestellte Natriumsulfid hat in Übereinstimmung mit J. Pinkhof[2]) die Zusammensetzung $Na_2S \cdot 5\,H_2O$, während I. M. Kolthoff[3]) die Zusammensetzung $Na_2S \cdot 9\,H_2O$ feststellte. Als Kaliumcyanid wurde ein Kahlbaumsches Präparat mit 98,7% KCN benutzt.

Die Anwendbarkeit der von uns angewendeten Methode der Bestimmung von Sulfiden in Anwesenheit von Alkalicyanid wird durch einen der zahlreich durchgeführten Versuche veranschaulicht.

Zunächst wurde angesäuerte Jodlösung mit Thiosulfat titriert. Danach wurde zu einem anderen Teil der angesäuerten Jodlösung Kaliumcyanid zugefügt und die Lösung mit Thiosulfat titriert, um festzustellen, daß eine Reaktion zwischen Jod und Kaliumcyanid nicht stattfindet.

Weiterhin wurde die Konzentration der Natriumsulfidlösung wie gewöhnlich festgestellt (durch Zurücktitrieren der angesäuerten Jodlösung mit Thiosulfat).

Danach wurde zu angesäuerter Jodlösung ein Gemisch von Natriumsulfid und Kaliumcyanid zugesetzt und der Jodüberschuß titriert.

---

[1]) Ann. der Chem. **223**, 335 (1884). — [2]) I. M. Kolthoff und N. H. Furman. Potentiometric Titrations S. 185 (1931). § Quecksilberelektrode. — [3]) I. M. Kolthoff und N. H. Furman, a. a. O.

Die Versuche zeigten keinerlei Unterschiede in den Resultaten der Titrierung des Natriumsulfids, unabhängig davon, ob dieses allein oder mit Cyanid zugegeben wurde.

Die folgende Tabelle enthält die Beleganalysen. In allen Fällen wurde bei der Titrierung die Jodlösung mit Wasser auf 300—400 *ccm* verdünnt.

Nr. des Versuchs	0,1 n-Jodlösung *ccm*	Salzsäure 1:4 *ccm*	0,11 n-KCN-Lösung *ccm*	0,094 n-Na_2S-Lösung *ccm*	Zurücktitriert 0,102 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung *ccm*
1	20,00	20	—	—	19,65
2	20,00	20	—	—	19,65
3	20,00	20	10	—	19,67
4	20,00	20	10	—	19,64
5	20,00	20	—	10,00	10,50
6	20,00	20	—	10,00	10,46
7	20,00	20	—	10,00	10,50
8	20,00	20	10	10,00	10,55
9	20,00	20	10	10,00	10,53
10	20,00	20	20	10,00	10,50

Die Versuche 1—4 zeigen, daß eine Einwirkung zwischen Kaliumcyanid und angesäuerter Jodlösung nicht stattfindet, weil die Menge Thiosulfatlösung in allen Fällen dieselbe ist.

Aus den Versuchen 8—10 ist zu ersehen, daß bei Zugabe eines Gemisches von Kaliumcyanid und Natriumsulfid zu der angesäuerten Jodlösung die reagierende Jodmenge dieselbe ist, wie bei Zugabe von Natriumsulfid allein.

Die Genauigkeit der Bestimmung von Sulfiden in Anwesenheit von Cyaniden nach dieser Methode, ist die übliche, wie bei der jodometrischen Bestimmung von Alkalisulfiden.

Zusammenfassung.

Lösliches Sulfid in Anwesenheit von Cyaniden kann schnell bestimmt werden durch Zugabe zu angesäuerter Jodlösung und nachfolgende Titrierung des Joduberschusses mit Thiosulfat.

Anschließend sprechen wir Herrn Dr. N. A. Held für die uns gewährte Unterstützung und für die Leitung der Arbeit unseren besten Dank aus.

Die elektrometrische Analyse von Lanthan- und Cer-Gemischen.

Von

J. A. Atanasiu.

[Eingegangen am 26. Januar 1937.]

Die üblichen chemischen Bestimmungsmethoden des Lanthans und Cers fußen auf deren gemeinsamer Ausfällung als Oxalate. Getrennt davon wird das Cer in salpetersaurer Lösung mit Ammoniumpersulfat oxydiert und mit einer 0,1 n-Wasserstoffsuperoxydlösung titriert. Aus der Differenz beider Bestimmungen ergibt sich der Gehalt an Lanthan.

Wie man sieht, ist die Methode langwierig und ziemlich umständlich.

In der vorliegenden Veröffentlichung beschreiben wir eine neue potentiometrische Methode, die sowohl das Cer allein als auch die Summe von Cer und Lanthan zu bestimmen gestattet.

Grundsätzliches. 1. Man titriert die etwa m-Lösung des Cer-Lanthansalzgemisches in 30%igem Alkohol bei 70° mit einer 0,1 m-Ferrocyankaliumlösung. Man erhält einen sehr ausgeprägten Umwandlungspunkt für die Gesamtsumme der nach der folgenden Gleichung entstehenden Ferrocyankaliumdoppelsalze:

$$LaR_3 + CeR_3 + 2\,K_4Fe(CN)_6 = KCeFe(CN)_6 + KLaFe(CN)_6 + 6\,KR.$$

Die Methoden[1)2)] hierfür sind bereits bekannt. Hierbei liegt das Cer als Cerosalz vor.

2. In einem anderen Teil der gleichen Lösung wird das Cer chemisch oder elektrolytisch[3)] oxydiert und das Cer allein mit einer 0,1 m-Ferrocyankaliumlösung austitriert[4)] nach der Gleichung:

$$2\,Ce(SO_4)_2 + 2\,K_4Fe(CN)_6 = 2\,K_3Fe(CN)_6 + Ce_2(SO_4)_3 + K_2SO_4.$$

Man erhält so das Cer, und aus der Differenz gegenüber der ersten titrimetrischen Bestimmung das Lanthan.

Wie man sieht, benötigt man für zwei grundverschiedene Operationen — eine Fällungs- und eine Oxydations/Reduktionstitration — eine einzige Maßflüssigkeit: die 0,1 m-$K_4Fe(CN)_6$-Lösung.

[1)] J. A. Atanasiu, Journ. Chim. Phys. **23**, 501 (1926); vergl. diese Ztschrft. **105**, 422 (1936). — [2)] J. A. Atanasiu, Bulet. Chim. pura applicata, Bukarest **30**, 51 (1927); vergl. diese Ztschrft. **86**, 261 (1931). — [3)] J. A. Atanasiu, Bulet. Chim. pura applicata, Bukarest **30**, 61 (1927). — [4)] J. A. Atanasiu und V. Stefanescu, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **61**, 1343 (1928); vergl. diese Ztschrft. **83**, 203 (1931). N. H. Furman und O. M. Evans, Journ. Americ. Chem. Soc. **51**, 1128 (1929); vergl. diese Ztschrft. **81**, 231 (1930); K. Someya, Ztschrft. f. anorg. Chem. **181**, 183 (1929); vergl. diese Ztschrft. **81**, 231 (1930).

Die Apparatur. Man gebraucht zum Titrieren die klassische Poggendorffsche Anordnung mit dem Capillarelektrometer als Nullinstrument.

Als Elektroden kann man ebenso das klassische Platin-Kalomel-Elektrodensystem wie das bimetallische Paar Pt-Ni[1]) verwenden.

Die Ausfällung von Lanthan und Cer als Ferrocyankaliumdoppelsalze. Zweckmäßig ist die Salzlösung neutral oder annähernd neutral.

Die La- und Ce-Salze können als Chloride, Nitrate oder Sulfate vorliegen.

Wenn das Cersalz teilweise oxydiert ist, so reduziert man es mit einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung, kocht zur Zerstörung des H_2O_2-Überschusses und neutralisiert mit Kalilauge.

Ein Überschuß an Kalium-Ionen stört, wie von I. M. Kolthoff und E. J. A. H. Verzijl[2]) bereits gezeigt wurde, keineswegs, sondern stabilisiert und verstärkt das Auftreten des Umwandlungspunktes.

Die Titration wird mit einer 0,1 m-Kaliumferrocyanidlösung ausgeführt, die nach I. M. Kolthoff und E. J. A. H. Verzijl[2]) mit einigen Tropfen Kaliumferricyanidlösung beständig gemacht worden ist.

Man arbeitet in alkoholischer Lösung (30 Vol.-% Alkohol) bei 65—70°. Unabhängig vom Mengenverhältnis der Cer- und Lanthansalze erhält man einen gut ausgeprägten Umwandlungspunkt bei 100—130 Millivolt für die Summe der Kaliumferrocyanid-Doppelsalze des Cers und Lanthans.

Aus den entsprechenden Gleichgewichten:

$$CeR_3 + K_4Fe(CN)_6 = KCeFe(CN)_6 + 3\,KR$$
$$LaR_3 + K_4Fe(CN)_6 = KLaFe(CN)_6 + 3\,KR$$

(wo R das Anion des Lanthans- oder Cersalzes bedeutet), folgt, daß bei der Ausfällung entspricht:

1 *ccm* 0,1 m-$K_4Fe(CN)_6$-Lösung . . . . . 0,0140 *g* Ce,
1 *ccm* 0,1 m-$K_4Fe(CN)_6$-Lösung . . . . . 0,0139 *g* La.

In Tabelle I (S. 331) gebe ich die drei Titrationsreihen wieder, die mit dem gleichen Gesamtvolumen von 20 *ccm* $LaCl_3$ + $CeCl_3$-Lösung vorgenommen wurden, wobei aber der Gehalt an den einzelnen Salzen in folgender Weise geändert wurde:

Kolonne I: 5 *ccm* 0,1 m-$CeCl_3$-Lösung + 15 *ccm* 0,1 m-$LaCl_3$-Lösung,
Kolonne II: 10 *ccm* 0,1 m-$CeCl_3$-Lösung + 10 *ccm* 0,1 m-$LaCl_3$-Lösung,
Kolonne III: 15 *ccm* 0,1 m-$CeCl_3$-Lösung + 5 *ccm* 0,1 m-$LaCl_3$-Lösung.

---

[1]) J. A. Atanasiu und A. J. Velculescu, diese Ztschrft. **85**, 120 (1931); Bulet. Chim. pura applicata, Bukarest **35**, 85 (1932). — [2]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **43**, 380 (1924); vergl. diese Ztschrft. **97**, 38 (1934).

Tabelle I.

I Temperatur = 65°			II Temperatur = 65°			III Temperatur = 65°		
ccm	Millivolt	$\frac{de}{dv}$	*ccm*	Millivolt	$\frac{de}{dv}$	*ccm*	Millivolt	$\frac{de}{dv}$
0	209		0	228		0	256	
2	247		2	269		2	266	
4	266		4	296		4	289	
8	285		8	300		8	317	
10	304		10	„		10		
12	314		12	„		12	332	
14	„		14	„		14	„	
18	309		18	„		18	„	
19	298		19	304		19	323	
19,2	294		19,2	293		19,2	311	
19,4	291		19,4	285	55	19,4	300	
19,6	288	120	19,6	274		19,6	294	45
19,7	274	180				19,8	285	100
19,8	256	260	19,8	262	260	19,9	275	1190
19,9	230	1350	19,9	236	1020	20	156	
20	95	96	20	127	99	20,5	74	
20,5	47		21	28		23	19	
21	32		23					

In allen Fällen stellt sich das Potential des Elementes $Pt/LaR_3 - CeR_3$-Lösung/Kalomelelektrode bei 209—256 Millivolt ein.

$\frac{de}{dv}$ beim Äquivalenzpunkt ist für 0,1 *ccm* $K_4Fe(CN)_6$-Lösung gleich 1300, was einem Potentialabfall von 130 Millivolt für 0,1 *ccm* Reagens entspricht. Dieser ist also sehr ausgeprägt.

Die Titration von 4wertigem Cer mit $K_4Fe(CN)_6$-Lösung in Anwesenheit von Lanthan. Eine wie beim Ausfällen von Lanthan und Cer mit Kaliumferrocyanid benötigte gleich große Teillösung wird mit 15—20 *ccm* konz. Schwefelsäure und Wasser auf 100 *ccm* gebracht; hierauf wird das Cer oxydiert.

Wenn Nitrate vorliegen, so müssen sie durch Abrauchen mit Schwefelsäure in Sulfate übergeführt werden, da erstere die Titration stören.

Die Oxydation in schwefelsaurer Lösung geschieht auf zweierlei Art:

a) Chemisch: durch Versetzen mit der 7fachen Menge Ammonium- oder Kaliumpersulfat in kleinen Anteilen in der Wärme und nachherigem Kochen der Lösung bis zur Zersetzung des Persulfatüberschusses. Nach meinen Erfahrungen ist diese Methode besonders in Gegenwart von Lanthan in schwefelsaurer Lösung nicht genau.

b) Elektrochemisch: nach der bereits angegebenen Methode mittels Pt-Elektroden mit einer Stromdichte von 0,01 Amp/*qcm* und 0,6 Amp/Stde. für 0,1 *g* Cer. Die Menge des Cers wird dabei angenommen als gleich der Summe der Lanthan- und Cersalze, die weiter oben bestimmt worden ist. Auf diese Weise wird die Oxydation zwar willkürlich festgesetzt, man hat aber die Gewißheit, daß alles Cer vollständig oxydiert ist.

Die Oxydation wird mit 2 Pt-Elektroden ausgeführt. Als Kathode dient ein einfacher Pt-Draht, der nur in die obere Flüssigkeitsschicht taucht, da so eine Reduktion der Lösung vermieden wird. Die Oxydation verläuft so ungestört und quantitativ, wie es in den angegebenen vorhergehenden Veröffentlichungen angezeigt wurde.

Die Oxydation der Cersalze verläuft wie folgt:

$$2\,CeCl_3 + 3\,H_2SO_4 \longrightarrow Ce_2(SO_4)_3 + 6\,HCl,$$
$$Ce_2(SO_4)_3 + O + H_2SO_4 \longrightarrow 2\,Ce(SO_4)_2 + H_2O.$$

Nach der Oxydation werden die Elektroden herausgehoben und über dem Becherglas leicht abgespült. Sodann wird titriert.

Die Titration verläuft nach dem Schema:

$$2\,Ce(SO_4)_2 + 2\,K_4Fe(CN)_6 \longrightarrow Ce_2(SO_4)_3 + 2\,K_3Fe(CN)_6 + K_2SO_4.$$

Wir können also sagen, daß entspricht:

1 *ccm* 0,1 m-$K_4Fe(CN)_6$-Lösung . . . 1 *ccm* $CeCl_3$-Lösung,
1 *ccm* 0,1 m-$K_4Fe(CN)_6$-Lösung . . . 0,5 *ccm* $Ce_2(SO_4)_3$-Lösung,
1 *ccm* 0,1 m-$K_4Fe(CN)_6$-Lösung . . . 0,014 *g* Ce.

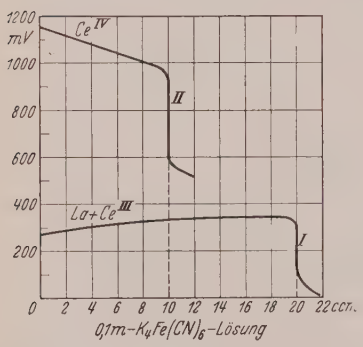


Abb. 43.

Die Titration wird am besten bei 20° C in 10—15%iger Schwefelsäure ausgeführt. Der Umwandlungspunkt wird durch die $La^{\cdots}$-Ionen oder Alkalisalze in der Lösung nicht beeinflußt.

In Tab. II (S. 333) finden wir die Ergebnisse der Titration von Cer in verschiedenen Verhältnissen zu Lanthan in 100 *ccm* Lösung.

Das Potential der Indikatorelektrode ist das bekannte. Das Auftreten des Umwandlungspunktes entspricht den theoretischen Voraussetzungen.

In Abb. 43 ist der Verlauf der Titrationskurven wiedergegeben.

Kurve I stellt die Titration von 10 *ccm* 0,1 m-$LaCl_3$-Lösung + 10 *ccm* 0,1 m-$CeCl_3$-Lösung mit $K_4Fe(CN)_6$ in neutraler Lösung dar und Kurve II die Titration von Cer aus derselben Lösung nach der Oxydation im schwefelsauren Medium.

Tabelle II.

5 *ccm* 0,1 m-$Ce(SO_4)_2$-Lösung + 15 *ccm* 0,1 m-$La_2(SO_4)_3$-Lösung			10 *ccm* 0,1 m-$Ce(SO_4)_2$-Lösung + 10 *ccm* 0,1 m-$La_2(SO_4)_3$-Lösung			20 *ccm* 0,1 m-$Ce(SO_4)_2$-Lösung + 15 *ccm* 0,1 m-$Ce(SO_4)_2$-Lösung		
Temperatur = 20°			Temperatur = 20°			Temperatur = 20°		
ccm	Millivolt	$\frac{de}{dv}$	*ccm*	Millivolt	$\frac{de}{dv}$	*ccm*	Millivolt	$\frac{de}{dv}$
0	1158		0	1165		0	1187	
2	1135		4	1145		4	1168	
3	1121		6	1119		8	1140	
4	1102		8	1077		10	1098	
4,3	1089		9	1065		18	1087	
4,6	1073		9,4	1051		19	1073	
4,8	1016	470	9,7	1014	160	19,5	1063	420
4,9	969	3800	9,8	998	230	19,8	1054	3970
5	589	490	9,9	975	3740	19,9	1012	220
5,1	550		10	601	230	20	615	
5,4	537		10,1	582		20,1	593	
6	532		10,5	568		20,5	589	
			11	554		21	579	

Die Ermittlung des Lanthangehalts geschieht sehr einfach durch Bildung der Differenz zwischen N *ccm* 0,1 m-$K_4Fe(CN)_6$-Lösung für $La^{\cdots} + Ce^{\cdots}$, und n *ccm* 0,1 m-$K_4Fe(CN)_6$-Lösung für die Bestimmung von Ce IV.

Da 1 *ccm* 0,1 m-$K_4Fe(CN)_6$-Lösung 0,0139 *g* Lanthan entspricht, so gibt uns das Produkt (N—n) 0,0139 die Menge des Lanthans in der Lösung an.

Auf diese Art kann man unter Benutzung einer einzigen Maßflüssigkeit, der $K_4Fe(CN)_6$-Lösung, nacheinander die Summe von 3wertigem Cer und Lanthan und dann das Cer in vierwertiger Form allein bestimmen.

Bukarest, Chemisch-Technisches Institut der Universität.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner.

Für die Bestimmung der Krystallisationstemperatur von Kakaobutter hat S. A. Ashmore[1]) folgenden Weg eingeschlagen. In einem hierfür besonders ausgebildeten Gerät läßt man langsam die geschmolzene

[1]) Analyst **59**, 515 (1934).

Butter abkühlen und beobachtet dabei das Auftreten des Tyndall-Effektes eines seitlich einfallenden Lichtstrahles. Der Krystallisationsbeginn von reiner Kakaobutter wurde nach dieser Methode zu 20,0—20,8°, der von Borneotalg zu 31,2° bestimmt, so daß Verfälschungen einwandfrei erkannt werden können. Beispielsweise wurde der Krystallisationsbeginn einer mit 20% Borneotalg verfälschten Kakaobutter zu 21,8—22,0° festgestellt. H. Brückner.

Für den Verteilungszustand des Jods in verschiedenartigen Jodlösungen und die Beeinflussung ihrer Färbung haben E. Chirnoagă und Eugenia Chirnoagă[1]) folgende Theorie aufgestellt. In violetten Jodlösungen ist das Jod molekulardispers enthalten, in braunen Lösungen dagegen kolloid. Rotviolette und braunrote Lösungen stellen Gemische von molekularem und kolloidem Verteilungszustand dar. In Lösungen von Jod in Kaliumjodid bilden sich entgegen der früheren Annahme keine J_3-Ionen, sondern molekulares Jod wird von Jod-Ionen adsorbiert. Messungen der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit ergaben ferner, daß diese nicht konstant ist, sondern von der Konzentration und der Art der Ionen abhängt. Die Bildung derartiger Jod-Amikronen wurde auch in alkoholischen Jodlösungen beobachtet. Molekulardisperse violette Lösungen von Jod in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff können schließlich durch die Einwirkung von hochgespanntem Gleichstrom, von Hochfrequenzstrom, Ultraviolettlicht oder durch Zugabe von Alkaloiden in kolloide braune Jodlösungen übergeführt werden. H. Brückner.

Bestimmungen der Ionengewichte organischer Farbstoffe, insbesondere von Kupferrot, Echtrot N. S. (Amaranth), Sulfonsäureblau, Diazingrün, Meldolablau und von Krystallviolett mit Hilfe der Dialysenmethode haben kürzlich H. Brintzinger und A. Schall[2]) durchgeführt. Die Versuchsbedingungen waren hierbei folgende: Als Membran diente Kuprophan (Qualität 15) mit einer spezifischen Oberfläche 1, der Dialysatorinhalt betrug 10 *ccm*, das Volumen der Außenflüssigkeit 1000 *ccm*, die Versuchstemperatur 18°, die Konzentration des in der Innen- und Außenflüssigkeit zugesetzten Natriumnitrats war normal, wobei beide gerührt wurden; die Konzentration der zu untersuchenden Lösungen an den Farbsalzen war je nach der Farbintensität 0,001 - 0,1 m. Als Bezugs-Ion diente S_2O_3''-Ion, ebenfalls in n-Natriumnitratlösung. Die Bestimmungen der Konzentration der Innenlösung an Farbstoff-Ionen erfolgte mit Hilfe des Stufenphotometers von Zeiss. Im einzelnen ergab sich bei den Messungen folgendes: Die größeren organischen Ionen verhalten sich bei der Dialyse wie die komplexen Ionen mit einem 3wertigen Zentral-Ion, d. h. man findet mittels des Dialysekoeffizienten genau das berechnete Ionengewicht. Die untersuchten Ionen enthalten somit kein Wasser komplex gebunden, wie dies vor allem bei solchen mit 2wertigen Zentralatomen beobachtet wird. Bei ionogenen organischen Stoffen ist ferner

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **218**, 273 (1934). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **225**, 213 (1935).

anscheinend die Konstitution ohne Einfluß auf die Diffusionsgeschwindigkeit durch die Membran, also auf die Größe des Dialysekoeffizienten.
H. Brückner.

Vaselinöl. Durch fraktioniertes Auflösen in Aceton gelang es E. André und A. Bloch[1]) Vaselinöl in Produkte von ansteigendem spezifischem Gewicht zu zerlegen, deren optische Eigenschaften zum Teil ebenfalls Verschiedenheiten aufwiesen. H. Brückner.

Maßanalyse. Als Urtitersubstanz für die Acidimetrie kann man nach einem Vorschlag von H. B. Kellog und Ada M. Kellog[2]) auch gereinigte, mehrfach umkrystallisierte und sublimierte Brenzschleimsäure (Schmp. 131°) verwenden. Als Indikator hierbei dient zweckmäßig Phenolphthalein.

Für die Wertbestimmung von Titanchloridlösungen ist als Urtitersubstanz reinstes Kaliumferri- oder auch wasserfreies Kaliumferrocyanid nach Untersuchungen von G. F. Smith und C. A. Getz[3]) gut geeignet. Zwecks Entfernung der letzten Spuren Wasser müssen die beiden komplexen Cyanide bei 135—140°, das Ferrocyanid hierbei über Anhydron als Trockenmittel bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden, worauf sie genügende Reinheit besitzen. Für die Einstellung der Titanchloridlösung bestehen verschiedene Möglichkeiten: Z. B. kann wie folgt verfahren werden: 0,400 *g* Kaliumferro- oder Kaliumferricyanid werden in einem trockenen 300 *ccm*-Erlenmeyerkolben mit 10 *ccm* 60%iger Überchlorsäure versetzt, und die Lösung wird 30 Minuten lang schwach zum Sieden erhitzt. Zunächst fällt Kaliumperchlorat aus, daraufhin erhält man einen Farbumschlag nach Dunkelblau, anschließend nach Braun und schließlich nach Hellgelb infolge der Bildung von freiem Chlor, wobei gleichzeitig die Konzentration der Überchlorsäure auf 70—72% ansteigt. Die Lösung wird auf 100° C abgekühlt, dann werden 20 *ccm* Wasser zugegeben, das überschüssige Chlor wird durch kurzes Aufkochen entfernt, die Lösung abgekühlt und auf 100 *ccm* verdünnt, nachdem 10 *ccm* 10%ige Ammoniumrhodanidlösung als Indikator zugegeben worden sind. Die Titration der Lösung mit Titantrichloridlösung wird daraufhin in Kohlensäureatmosphäre durchgeführt, wobei gegen Ende der Titration die Tropfen mit Abständen von 1 min zugegeben werden sollen. Die hierbei verwendete Überchlorsäure kann auch durch ein Gemisch von Überchlorsäure und konz. Schwefelsäure ersetzt werden. Der bei dieser Methode auftretende Fehler soll 0,1% nicht überschreiten. H. Brückner.

Indikatorenkunde. Neue Indikatoren für die Oxydimetrie haben G. H. Walden jun. und S. M. Edmonds[4]) vorgeschlagen. Sehr gut geeignet für Titrationen unter Verwendung von Cerisulfat oder Kaliumbichromat ist vor allem Phenanthrolin, wobei das normale

[1]) Bull. soc. chim. de France [5] **2**, 802 (1935). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 251 (1934). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 252 (1934). [4]) Chemical Reviews **16**, 81 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2553 (1935).

Oxydationspotential für den EisenII-Phenanthrolinkomplex in m-Schwefelsäure gegen die normale Wasserstoffelektrode zu 1,14 V bestimmt wurde. Bei der Titration in 5 m-schwefelsaurer Lösung in Gegenwart von Vanadin-Ionen erfolgt der Farbumschlag bei dem Potential, in dem das Eisen vollkommen und das Vanadin bis zum vierwertigen Zustand oxydiert worden ist. Das Mononitroderivat des Phenanthrolins bildet mit Ferro-Ionen ebenfalls eine Komplexverbindung, die bei der Oxydation blau gefärbt ist. Das Oxydationspotential der Nitroverbindung liegt mit 1,25 V etwas höher als das des reinen Phenanthrolins.

Bei Abwesenheit von Phosphat-Ionen kann für die Titration von Ferro-Ionen mit Cerisulfat auch p-Nitrodiphenylamin als Indikator Verwendung finden, der im Titrationsendpunkt nach intensiv Rotviolett umschlägt. Sämtliche sechs Dinitroabkömmlinge des Diphenylamins sind dagegen ebenso wie p-Aminodiphenylamin und p-Acetylaminodiphenylamin als Indikatoren für diesen Zweck nicht geeignet, wohl aber 2,4-Diaminodiphenylamin, dessen Oxydationspotential in m-Schwefelsäure 0,70 V beträgt.

Für die Titration von Ferro-Ionen mit einer 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung haben P. F. Thompson und E. C. Alabaster[1]) einen organischen Indikator folgender Zusammensetzung empfohlen: 0,1 *g* Diphenylcarbazid wird in 10 *ccm* Eisessig gelöst, die Lösung wird mit 90 *ccm* Alkohol verdünnt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sollen gut mit den unter Verwendung von Kaliumferricyanid erhaltenen übereinstimmen.

Für die bromometrische Titration hat I. Sotgia-Rovelli[2]) die Anwendung folgender Indikatoren, nach dem Grad ihrer Empfindlichkeit geordnet, vorgeschlagen: Ponceau RRR, Methylenblau und Bordeaux B. Die entsprechenden Färbungen in saurer Lösung sind rosa, grün, rosa, nach der Bromierung farblos, blau, farblos.

In einer kurzen Notiz haben C. G. Lyons und F. N. Appleyard[3]) mitgeteilt, daß es ihnen nicht gelungen ist, für die Titration von neutraler Silbernitrat- oder Bariumchloridlösung mit Alkalitartrat-, Natriumbenzoat- und anderen Lösungen der Alkalisalze organischer Säuren geeignete Adsorptionsindikatoren aufzufinden.

Einen zusammenfassenden Überblick über die Verwendung von Adsorptionsindikatoren, die Teilchengröße der Niederschläge, über den Einfluß der Wasserstoff-Ionen-Konzentration, der Temperatur, sowie der Anwesenheit von organischen Lösungsmitteln hat kürzlich I. M. Kolthoff[4]) gegeben. Es wird auf die Originalarbeit verwiesen.

Den Salzfehler der Indikatoren bei acidimetrischen Titrationen haben S. Kilpi und A. Laaksonen[5]) für Phenolphthalein,

[1]) Soc. chem. Ind. Victoria (Proc.) **33**, 810 (1933); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2707 (1935). — [2]) Boll. Chim. Farm. **74**, 265 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1920 (1935). — [3]) Analyst **59**, 480 (1934). — [4]) Chemical Reviews **16**, 87 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2980 (1935). — [5]) Suomen Kemistilehti **8**, B 9 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2553 (1935).

Methylrot und Bromthymolblau durch Vergleich der Titrationsergebnisse mit denen der potentiometrischen Titration bestimmt. Bei Methylrot konnte durch einen Elektrolytzusatz keine Verschiebung des Endpunktes nachgewiesen werden. Bei Phenolphthalein war dagegen, insbesondere bei Zugabe von Natriumchlorid, eine deutliche Verschiebung des Endpunktes erkennbar. Bei Bromthymolblau zeigte sich die gleiche Erscheinung, jedoch mit dem Unterschied, daß die Elektrolytwirkung um so geringer wird, je größere Mengen Säure oder Base titriert werden.

Ein indirektes Verfahren für die Ermittlung der Grenzkurven und Halbwertsstufen von Indikatoren, die nur bei hohen Elektrolytkonzentrationen gemessen werden können, wobei erhebliche Salzfehler möglich sind, haben A. Thiel und D. Greig[1]) angegeben. Der Verlauf des Farbumschlags wird dabei zunächst nach der Methode der spektralen Mischfarbencolorimetrie mit dem Universalcolorimeter von Leitz und die Extinktion mit dem Absolutcolorimeter gemessen. Einzelheiten über die Durchführung des Rechnungsganges zwecks Ausschaltung des Salzfehlers sind in der Originalarbeit einzusehen.

Kolloidchemische Betrachtungen über den Farbenumschlag in Lösungen hat kürzlich M. Takata[2]) veröffentlicht. Nach einer ausführlichen Erörterung der klassischen Ionentheorie von Wilhelm Ostwald und der Chromophorentheorie von A. Hantzsch wird darauf hingewiesen, daß es notwendig ist, neben den rein chemischen Erscheinungen nach der alten Auffassung auch die Auswirkungen der Teilchengröße bei der Aufstellung einer Theorie der Indikatoren zu berücksichtigen. Es konnte gezeigt werden, daß verschiedene Farben eines gleichen Farbstoffes auf verschiedene Dispersitätswerte zurückzuführen sind, ohne daß dabei chemische Vorgänge in Frage kommen. Derartige Farbänderungen in Abhängigkeit von der Teilchengröße konnten beispielsweise bei Fuchsin, Kongorot, Bismarckbraun, Safranin, Chrysoidin nachgewiesen werden. Bei vielen organischen Kolloiden zeigte sich eine Übereinstimmung mit der Färbung kolloider Metalle insofern, als sich die Farbe mit zunehmendem Zerteilungsgrad von Gelb über Rot nach Blau verschiebt. Obwohl der Farbumschlag eines Indikators ausgesprochen als eine Funktion der Wasserstoff-Ionen-Konzentration anzusehen ist, müssen die durch die Teilchengröße bestimmten Farbänderungen mancher Farbstoffe jedoch ebenfalls berücksichtigt werden. H. Brückner.

Leitfähigkeitsmessungen. Einen zusammenfassenden Überblick über Leitfähigkeitstitrationen und Leitfähigkeitsmessungen und ihre Ausführung nach visuellen Methoden mit Anwendungsbeispielen aus Laboratorium und Betrieb haben G. Jander und O. Pfundt[3]) gegeben.

Für die Sicherung der Festigkeit von Elektroden bei

[1]) Ztschrft. f. physik. Chem. A **169**, 193 (1934); vergl. ferner diese Ztschrft. **99**, 430 (1934). — [2]) Tohoku Journ. exp. Med. **26**, 9 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II. 2553 (1935). — [3]) Chem. Ztg. **58**, 611 (1934); vergl. ferner diese Ztschrft. **77**, 363 (1929); **98**, 37 (1934).

konduktometrischen Arbeiten haben B. N. Sastri und M. Sreenivasaya[1]) vorgeschlagen, die Platinelektrode in einem Rahmen aus Pyrexglas zu befestigen und diesen wiederum mit dem Glasstab zu verschmelzen, in den der Platindraht eingeschmolzen ist.

Über ein einfaches Meßgerät[2]) zur Bestimmung der Leitfähigkeit von Lösungen mit beliebigem Salzgehalt hat kürzlich F. Tödt[3]) berichtet. Die Leitfähigkeitsbrücke ist mit einem besonders empfindlichen Wechselstromgalvanometer ausgestattet. Das Gerät wird direkt an das Lichtnetz angeschlossen, das Leitfähigkeitsgefäß eingeschaltet, das Galvanometer durch Drehen einer Kurbel auf Null eingestellt und der gesuchte Leitfähigkeitswert sofort an der Skala abgelesen. Um für einen möglichst großen Bereich verwendbar zu sein, enthält das Leitfähigkeitsgerät mehrere wahlweise einschaltbare Elektroden mit Kapazitätswerten von 0,05, 1 und 100, so daß die untere Grenze der Anwendungsmöglichkeit bei etwa $3 \cdot 10^{-6}$ liegt, die einem guten destillierten Wasser entspricht, während als obere Grenze selbst die konzentriertesten Salz- oder Säurelösungen in wenigen Sekunden bis auf einen Fehler von 0,25 bis 0,5% gemessen werden können.

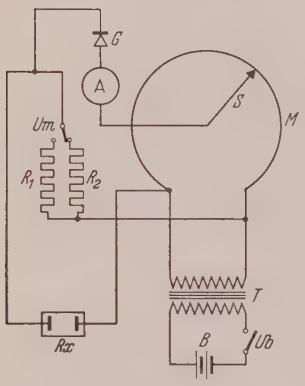


Abb. 44.

Eine Leitfähigkeitsapparatur für Serienuntersuchungen, die sich beispielsweise für Leitfähigkeitsbestimmungen von Milch eignet und deren Bau in Abb. 44 schematisch wiedergegeben ist, haben H. Mohler und J. Hartnagel[4]) beschrieben. Die wichtigsten Einzelteile sind ein Thermostat, ein Leitfähigkeitsgefäß und eine Meßanordnung. Der Thermostat besteht aus einer Blechwanne von $40 \times 40 \times 25$ *cm*, die mit Wasser gefüllt ist und deren Temperatur mit einem Tauchsieder, der über ein Relais von einem Vertex-Kontaktthermometer gesteuert wird, und durch einen Rührer auf $0{,}1^0$ genau konstant gehalten wird. Als Leitfähigkeitsmeßgerät dient eine aus einem Glascylinder bestehende Tauchelektrode mit zwei eingeschmolzenen Platinelektroden. Für den elektrischen Teil des Gerätes dient als Stromquelle ein 4 V-Akkumulator B mit Unterbrecher Ub und Transformator T. Der Meßdraht M ist auf einen Kreisring aufgewickelt. Über diesem schleift der Kontakt S, der mit einer mit einer Skala versehenen Scheibe starr verbunden ist, die den Widerstand R_x direkt in Ohm anzeigt. Über den Umschalter U_m kann der Meßbereich des Geräts im Verhältnis 1:10 verändert werden. Die Vergleichswiderstände R_1 und R_2 sind dabei so gewählt, daß R_x 0 bis

[1]) Journ. Scient. Instrum. **12**, 167 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2703 (1935). — [2]) Hersteller: Dr.-Ing. G. Gollnow, Berlin-Charlottenburg, Schlüterstraße 20. — [3]) Chem. Ztg. **59**, 357 (1935). — [4]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **26**, 66 (1935).

1000 Ohm betragen kann. Der Wechselstrom wird schließlich in einem Krystalldetektor als Gleichrichter G in Gleichstrom umgewandelt und die Nullstellung visuell mit einem empfindlichen Ampèremeter A (1 Skalenteil = $1 \cdot 10^{-7}$ Amp.) beobachtet. Der Thermostat wird durch eine Platte mit 52 Bohrungen abgedeckt, in die Bechergläser von 50 *ccm* Inhalt gerade passen. Die Proben werden in die Gläser eingefüllt, und durch Einhängen der Tauchelektrode wird jeweils die Leitfähigkeit bestimmt.

H. Brückner.

Potentiometrie. Potentiometrische Aciditätsbestimmungen in nichtwäßrigen Lösungen, insbesondere von Oxalsäure, Benzoesäure und Salicylsäure in Benzol, Methanol, Isopropylalkohol, Amylalkohol, Äther, Terpentinöl, Anisol, Hexalin, Anilin und Aceton haben kürzlich O. Tomiček und J. Feldmann[1]) durchgeführt. Zur Anwendung gelangten hierbei vergleichsweise die Wasserstoff-, Chinhydron-, Antimon- und Tellurelektrode. Die Vorbereitung der letzteren wurde wie folgt vorgenommen: Eine 3 *mm* dicke und 3 *cm* lange Stange Tellur (Tellur in Stangen, Kahlbaum) wird in siedende n-Salzsäure eingetaucht, mit Wasser nachgewaschen, mit Alkohol und Äther getrocknet und in Äther aufbewahrt. Eine derartige Elektrode ist für einen Bereich der Wasserstoff-Ionen-Konzentration von 5,3 bis 11,5 brauchbar. Diese Elektrode ist ferner verwendbar für die potentiometrische Aciditätsbestimmung von fetten Ölen, Teer, Asphalt u. dergl. H. Brückner.

Die Grundlagen für die stufenweise Titration einer zweibasischen Säure hat S. Kilpi[2]) eingehend erörtert und die hierfür geltenden Bedingungen für mittelstarke und schwache Säuren abgeleitet. Der Potentialsprung der potentiometrischen Titration weist am ersten stöchiometrischen Äquivalenzpunkt ein Maximum auf, wenn $K_1/K_2 > 13{,}93$ ist und ein Minimum bei $K_1 K_2 < 13{,}93$, wobei $K_1 > K_2$ angenommen wird. Dies entspricht dem Übergang der Pufferwirkung des äquimolekularen Gemisches einer Säure und Base von Minimum in Maximum bei $K_{HA} \cdot K_{BOH} = 13{,}93\, K_w$, bezw. bei $K_{HA} \cdot K_{BOH} = K_w\, 13{,}93$. Die Wasserstoff-Ionen-Konzentration am maximalen, bezw. minimalen Potentialsprung ist bei mittelstarken und schwachen Säuren unabhängig vom Werte K_1/K_2 gleich der Wasserstoff-Ionen-Konzentration am ersten Äquivalenzpunkt. Bei großen Werten von K_1/K_2 ist ferner die Wasserstoff-Ionen-Konzentration am maximalen Potentialsprung gleich der Wasserstoff-Ionen-Konzentration am ersten Äquivalenzpunkt, unabhängig von der Stärke der Säuren.

Bei der quantitativen Absorption von Ammoniak durch Borsäure muß nach Untersuchungen von F. J. Watson[3]) die letztere in großem Überschuß angewendet werden, um eine Hydrolyse des gebildeten Ammoniumborats zu verhindern. Die Absorption soll ferner bei Zimmertemperatur erfolgen und der p_H-Wert 4,5—6 betragen. Die

[1]) Časopis českoslov. Lékárnictva **15**, 127 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**. II, 2980 (1935). [2]) Ztschrft. f. physik. Chem. A **174**, 441 (1935); siehe hierzu diese Ztschrft. **104**, 390 (1936). [3]) Soc. chem. Ind. Victoria (Proc.) **33**, 799 (1933); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3269 (1935).

Ammoniaktitration wird zweckmäßig elektrometrisch mit der Chinhydronelektrode und mit Methylrot als Indikator durchgeführt.

Unterphosphorsäure als Bezugsbasis für Aktivitätsmessungen hält A. Hantzsch[1]), bezugnehmend auf die Arbeit von B. Blaser[2]) über die Aciditäten der starken Säuren, nicht für geeignet. Der Verfasser weist hierbei vor allem darauf hin, daß die Konstanten für Unterphosphorsäure noch nicht sicher feststehen und führt darauf auch die Unterschiede in den Meßergebnissen zwischen seinen Versuchen und denen von Blaser zurück. H. Brückner.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

O. Fuchs. P. Haas. C. Mahr. W. Fischbach.

Qualitative Analyse. Trennungsgang der Kationen und Anionen.

Einen Trennungsgang der Kationen ohne H_2S beschreiben L. G. Berditschewski und I. G. Wasserberg[3]). Sie untersuchen Mischungen gleicher Volumina 2 n-Salzlösungen der Kationen. Sie gehen wie folgt vor:

In zwei Einzelproben prüft man auf $Fe^{\cdot\cdot(\cdot)}$ und $NH_4^{\cdot}$.

Die Hauptlösung wird mit den in der qualitativen Analyse üblichen Reagenzien behandelt, wobei jedoch H_2S und $(NH_4)_2S$ nicht zur Anwendung gelangen. Die weitere Beschreibung des Trennungsganges ist in der Tabelle S. 341 zusammengefaßt, aus der alle Einzelheiten zu ersehen sind. Ihre Anordnung entspricht den Tabellen der Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse von C. R. Fresenius[4]). Die Niederschläge sind von den Verfassern mit II, die Filtrate mit I bezeichnet. Arabische Zahlen kennzeichnen Niederschläge und entsprechende Filtrate; sie werden in Verbindung mit den römischen Ziffern I und II gebraucht.

Recht interessant ist die Trennung des Kobalts von Nickel (II 5—I 5) in eben alkalischer Lösung ($p_H \sim 8$) in Gegenwart von Alkaliacetat mit Hilfe von Natriumthiosulfat; beim Kochen fällt Kobalt als Sulfid aus. (Im übrigen verläuft die Trennung II 5—I 5 nur glatt in Abwesenheit von C_2O_4''- und PO_4'''-Ionen O. F.). Ebenso können kleinere Mengen an $Hg^{\cdot\cdot}$-, $Pb^{\cdot\cdot}$- und $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen dem Nachweis entgehen. Da aber die Verfasser nur Mischungen äquivalenter Mengen von Kationen untersuchten, so wird ihr Trennungsgang aus diesem Grund zunächst kaum praktische Bedeutung erlangen.

Einen systematischen Trennungsgang der Anionen beschreibt E. Umblia[5]). Er unterscheidet fünf Gruppen, von denen die erste die direkt nachweisbaren Anionen umfaßt: CO_3'', S'', NO_2', CrO_4'', MnO_4', CH_6COO', $Fe(CN)_6''''$, $Fe(CN)_6'''$.

---

[1]) Ztschrft. f. physik. Chem. A **169**, 189 (1934). — [2]) Ztschrft. f. physik. Chem. A **167**, 441 (1933). — [3]) Ukrain. chem. Journal **9**, 161 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1921 (1935). — [4]) 17. Aufl. (1919). — [5]) Keem. Teated **2**, 79 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2408 (1935).

Zunächst auf $Fe^{\cdot\cdot}(^{\cdot})$ geprüft. Danach wird gefällt: + HCl:

II 1: $AgCl$, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$

I 1: + H_2SO_4 zum Sieden:

II 2: $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$, teilweise $PbSO_3$; wie üblich mit Na_2CO_3 aufgeschlossen.

I 2: $Hg^{\cdot\cdot}$, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, Sn^{IV}, $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$, $As^{\cdot\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, NH_4.
+ $Ba(OH)_2$ im Überschuß, 15–20 Min. gekocht:

II 3: Als Hydroxyde, bezw. Bariumsalze: Hg^{II}, Bi, Cu, Cd, Sn, As, Sb, Fe, Co, Ni, Zn, Mn, Al, Cr, Mg; in etwas HCl gelöst, zum Sieden + H_2SO_4:

I 3: $(Zn^{\cdot\cdot}, Al^{\cdot\cdot\cdot})$, $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, NH_4; $Ba^{\cdot\cdot}$. + H_2SO_4 zum Sieden:

$BaSO_4$ | + Na_2CO_3 bis zum Fällungsbeginn; + CH_3COONa im Überschuß, + $Na_2S_2O_3$, 20–30 Min. gekocht und heiß filtriert:

$BaSO_4$. | Zum Sieden + NH_4Cl + NH_4OH:

II 4: $Al(OH)_3$.

I 4: Zur Trockne eingedampft, geglüht, mit Wasser aufgenommen und halbiert:

II 5: Sulfide von Hg, Bi, Cu, Sn, As, Sb, Co; bas. Acetate von Fe, Cr u. teilw. Al. + 2 n-HCl:

I 5: $Cd^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $(Zn^{\cdot\cdot}, Al^{\cdot\cdot\cdot})$.
+ NaOH in starkem Überschuß:

II 8: Sulfide von Hg, Bi, Cu, Sn, As, Sb, Co. + NaOH(KOH):

$Fe^{\cdot\cdot}$ $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ $Al^{\cdot\cdot\cdot}$

II 6: Hydroxyde von Cd, Ni, Mn, Mg. In verd. Salzsäure gelöst: + NH_4Cl + NH_4OH + $(NH_4)_2CO_3$, aufgekocht:

I 6: $ZnO_2^{\prime\prime}$ $AlO_3^{\prime\prime\prime}$

1. + Na_2CO_3:

$ZnCO_3$ + $XZn(OH)_2$. | ↓ $K^{\cdot}$.

2. + K_2CO_3:

$ZnCO_3$ + $XZn(OH)_2$. | ↓ $Na^{\cdot}$.

II 9: HgS, Bi_2S_3, CuS, CoS. + HNO_3 (D 1.2):

I 9: $SnO_3^{\prime\prime}$, $SnS_3^{\prime\prime}$, $AsO_3^{\prime\prime\prime}$, $AsS_3^{\prime\prime\prime}$, $SbO_3^{\prime\prime\prime}$, $SbS_3^{\prime\prime\prime}$. + HCl, wie üblich.

II 10: HgS. ↓ Hg^{II}.

I 10: + NH_4OH im Überschuß:

II 11: $Bi(OH)_3$.

I 11: Lasurblaue Farbe: $Cu^{\cdot\cdot}$. + Na_2SO_3 + NH_4CNS + $C_5H_{11}OH$ ↓ $Co^{\cdot\cdot}$.

II 7: $MnCO_3$ ↓ wie üblich.

$CdCO_3$. ↓ mit Diphenylcarbazid: rot.

I 7: $Ni^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$; wie üblich.

In die II. Gruppe gehören die Ionen, die schwerlösliche Bariumsalze bilden. Sie werden noch in drei Untergruppen a, b und c eingeteilt: a enthält die in Mineralsäuren unlöslichen Bariumsalze mit den Anionen: SO_4'', SiF_6''. Zu b zählt man die in Mineralsäuren löslichen, aber in Essigsäure unlöslichen Bariumverbindungen mit den Anionen: C_2O_4'', SO_3'', F', JO_3' sowie die etwas leichter löslichen: BrO_3' und S_2O_3''. c umfaßt die schon in Essigsäure löslichen, aber in Wasser unlöslichen Verbindungen mit den Anionen: PO_4''', AsO_4''', AsO_3''', BO_2', SiO_3'', $C_4H_4O_6''$.

Als III. Gruppe wählt der Verfasser die in Essigsäure unlöslichen Zinksalze mit den Anionen: S'', $Fe(CN)_6''''$ und als IV. Gruppe einige in mineralsaurer Lösung mit $Ag^{\cdot}$ reagierende Anionen: Cl', Br', J', JO_3', CN', CNS'; auch BrO_3' kann zum Teil niedergeschlagen werden.

Gruppe V enthält die oxydierenden Anionen: NO_3', ClO_3', ClO_4'. (Geringere Mengen an F', BO_2' und $C_4H_4O_6''$ werden durch $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionen nicht mehr erfaßt. O. F.)

S. M. Pusewskaja[1]) hat die von A. Birulja[2]) angegebene Methode zur Trennung der Anionen nachgeprüft und erklärt sie für völlig unbrauchbar.

Die Trennung der Sulfobasen von den Sulfosäuren führen C. Cândea und L. I. Sauciuc[3]) auch durch Kochen mit NaOH durch, wobei Zinn sich nur teilweise löst.

Die Trennung der Sulfobasen geschieht auf die übliche Art. Die Sulfosäuren aber behandeln dieselben Verfasser mit rauchender Salzsäure; das in ihr unlösliche Schwefelarsen wird als $MgNH_4AsO_4$ identifiziert, während Antimon und Zinn nach Reduktion mit Eisen in bekannter Weise nachgewiesen werden.

C. Cândea und L. I. Sauciuc[4]) schlagen noch eine andere Trennung der Sulfobasen vor: Das nach Kochen mit Salpetersäure verbleibende Quecksilbersulfid wird wie üblich nachgewiesen. In der Lösung fällt man bei schwach saurer Reaktion Blei und Wismut mit Kaliumdichromat; den Niederschlag von $PbCrO_4$ und $(BiO)_2Cr_2O_7$ trennt man durch Behandeln mit Natronlauge, in der sich das Bleichromat löst. Im Filtrat der Chromate fällt man Kupfer in Gegenwart von Na_2SO_3 als CuCNS. Die Lösung enthält nur noch Cadmium, das als CdS nachgewiesen wird.

Einen nicht wesentlich neuen Beitrag zur Trennung des Kobalts vom Nickel geben dieselben Verfasser[5]). Man löst die Sulfide in Königswasser, dampft jedoch nicht zur Trockne ein, sondern halbiert die Lösung: $Ni^{\cdot\cdot}$ weist man in der einen Hälfte mit Dimethylglyoxim in bekannter Weise nach. Zu dem anderen Teil der Lösung setzt man

[1]) Chem. Journ. Ser. A. Journ. allgem. Chem. (russ.) **5** (67), 498 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2149 (1936). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **103**, 365 (1935). — [3]) Bull. sci. École polytechn. Timisoara **5**, 104 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2554 (1935). — [4]) Bull. sci. École polytechn. Timisoara **5**, 106 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2554 (1935). — [5]) Bull. sci. École polytechn. Timisoara **5**, 108 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2554 (1935).

Ammoniumrhodanid, Amylalkohol und Äther; beim Schütteln erhält man die blaue Lösung von $Co(CNS)_2$ in der Amylalkohol-Äther-Schicht. $Fe^{\cdots}$-Ionen könnten diese Reaktion stören; nach Reduktion mit 2 n-Ammoniumoxalatlösung gelingt jedoch der Co-Nachweis.

$Co^{\cdot\cdot}$-Ion kann in Gegenwart von $Ni^{\cdot\cdot}$ noch auf folgende Art nachgewiesen werden: Die mineralsaure Lösung beider Ionen versetzt man mit 1—2 Tropfen Glycerin als Komplexbildner, neutralisiert mit Natronlauge, säuert mit Essigsäure an und kocht auf. Nach Zugabe von Natronlauge und Bromwasser in großem Überschuß fällt das Kobalt als $Co(OH)_2$.

Die Verfasser[1]) erwähnen noch einen schnellen Nachweis von Kalium- und Natrium- neben Ammonium- und Magnesium-Ionen. Die Lösung, die keine weiteren Kationen und nur Cl' als Anion enthalten darf, wird langsam eingedampft, dann vorsichtig, später 10 min lang kräftig zum Schmelzfluß geglüht. Man nimmt in wenig Wasser auf, prüft einerseits mit $K_2H_2Sb_2O_7$ auf $Na^{\cdot}$, andererseits nach Zusatz von Natriumacetat mit Weinsäure auf $K^{\cdot}$. (Hierzu ist zu bemerken, daß $K^{\cdot}$-Ionen in kleinerer Menge selbst aus essigsaurer Lösung und trotz kräftigen Schüttelns mit Weinsäurelösung nicht mehr zu erfassen sind. O. F.)

Einen anderen Nachweis für $K^{\cdot}$- und $Na^{\cdot}$-Ionen schlägt V. Macri[2]) vor. Hierzu wird eine besondere Probe des wäßrigen oder besser des salpetersauren Auszugs verwendet. Man führt zunächst zwei Vorproben mit Bariumnitrat und mit Schwefelsäure aus. Je nachdem, ob dieses oder jenes Reagens einen Niederschlag hervorruft, wird der Rest der Lösung behandelt. Man filtriert und versetzt das Filtrat mit Baritwasser bis zur alkalischen Reaktion; den Überschuß an $Ba(OH)_2$ entfernt man durch Einleiten von CO_2 oder mit Hilfe von $(NH_4)_2CO_3$. Man filtriert wieder, säuert mit HCl an und dampft ein. Den Rückstand nimmt man in Äther-Alkohol auf und prüft auf $Li^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$. [Das Verfahren ist im Prinzip nicht neu. C. R. Fresenius[3]) schlägt schon $BaCl_2$ statt $Ba(NO_3)_2$ vor, was aber ohne Belang ist. O. F.]

A. Hemmeler und Maria Angelini[4]) geben eine systematische und tabellarische Zusammenstellung der Störungen, die die Kationen beim Kochen einer Substanz mit Soda für die Prüfung auf die Anionen hervorrufen können. Es treten z. B. Farbänderungen ein. Bisweilen beobachtet man Ausscheidungen beim Zusatz gewisser Reagenzien. Sehr oft befinden sich Schwermetall-Ionen im Sodaauszug, oder der Sodarückstand enthält die freien Metalle (Ag, Hg, Sn), so daß man wichtige Schlüsse auf die An- oder Abwesenheit gewisser Anionen ziehen kann. Die Ursubstanz kann aber auch unzersetzt bleiben.

Die Flotation wenden A. M. Beloussow und A. G. Beloussowa[5])

[1]) Bull. sci. École polytechn. Timisoara **5**, 111 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2555 (1935). — [2]) Boll. chim. Farm. **74**, 345 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3134 (1935). — [3]) Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, 17. Aufl., S. 567, 586, 621 (1919). — [4]) Industria chimica **9**, 1343 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1921 (1935). — [5]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **7**, 837 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1920 (1935).

in der qualitativen Analyse an. Als Trennungsmittel dienen vor allem Isoamylalkohol und Chloroform.

Bekanntlich wird das ammoniakalisch gefällte Nickeldimethylglyoxim durch größere Mengen Ferrihydroxyd überdeckt. Schüttelt man mit Isoamylalkohol kräftig durch, so findet sich das Oxim als zusammenhängende Schicht über der wäßrigen Flüssigkeit.

$Al(OH)_3$ und Fe_2S_3 scheidet man mit Isoamylalkohol und einer geringen Menge Alizarin, wodurch das Aluminiumhydroxyd als roter Schaum in den Amylalkohol gelangt.

Eine große Schwierigkeit bietet immer die Erkennung der Sulfide des Zinns, Arsens und Antimons neben kolloidalem Schwefel, der sich beim Ansäuern der Sulfosalze aus dem gelben Ammoniumsulfid bildet. Durch Flotation mit Isoamylalkohol, dem man zweckmäßig etwas Chloroform zusetzt, erreicht man eine Verteilung des Schwefels in der wäßrigen Schicht, wodurch die Sulfide gut sichtbar werden.

Sehr gut kann man Zinksulfid neben den Sulfiden des Eisens erkennen: Schüttelt man mit Wasser und viel Chloroform, so bleibt das Zinksulfid allein in der wäßrigen Phase verteilt. Eine Verwechselung mit freiem Schwefel ist unmöglich, da dieser sich im Chloroform löst.

Nicht immer führt eine Flotation zum Ziel. Versucht man etwa Silberchlorid von Mercurochlorid mit Amylalkohol zu trennen, so reißt das eine Chlorid das andere mit, wenn es im Überschuß vorhanden ist.

Die Elektrocapillarmethode führen S. I. Djatschkowski, W. Ustinskaja und Mitropolski[1]) in die qualitative Analyse ein. Durch Elektrolyse eines Tropfens der Untersuchungslösung auf einem Stückchen Filterpapier zwischen Aluminiumelektroden gelingt bei einer Spannung von 120 V die Trennung der Ionen; auf diese Weise kann man an der negativen Elektrode viele Kationen mikrochemisch nachweisen:

Das Kalium-Ion wird z. B. mit $Na_2PbCo(NO_2)_6$, das Natrium-Ion nach dem Auslaugen mit $UO_2(CH_3COO)_2$ erkannt.

Das Ammonium-Ion läßt sich kathodisch nicht mehr nachweisen. Bringt man zwischen Elektrolyt und Kathode etwas Kalomel an, so bildet es mit freiem Ammoniak schwarzes Präzipitat.

Diese Nachweismethoden erfordern an Zeit nach Ansicht der Verfasser höchstens 10 min.

Die Kationen der Salzsäuregruppe: $Ag^{\cdot}$, $Hg_2^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$ besitzen verschiedene Wanderungsgeschwindigkeiten, und zwar wird das Blei-Ion stets zuerst, das Mercuro-Ion zuletzt abgeschieden. Setzt man vor die Kathode einige Kryställchen Kaliumchromat und in weiterer Entfernung etwas Kaliumjodid auf, so bildet sich um das Kaliumjodid eine Zone von orangefarbenem Bleijodid, das außerdem in Ammoniak unlöslich ist. Um die Kaliumchromat-Krystalle entsteht ein Ring von ziegelrotem Silberchromat, das sich gut mit Ammoniak herauslösen läßt;

[1]) Chem. Journ. Ser. A. Journ. allg. Chem. **3** (65) 478 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 96 (1934).

einen zweiten gelbroten Ring bildet schließlich das Mercurochromat, das durch Ammoniak schwarz gefärbt wird.

H. Yagoda[1]) wendet Caesiumsalze als Reagenzien für anorganische Stoffe an. Caesium bildet Doppel- und Komplexsalze, die durch charakteristische Krystallformen, Farben und geringe Löslichkeit ausgezeichnet sind. Für die einzelnen Nachweise müssen die Wasserstoffexponenten und die anwesenden Anionen der Lösungen genau bekannt sein. Auf diese Weise lassen sich die Reaktionen der Kationen spezifisch gestalten, in gewissen Fällen noch unter Zuhilfenahme anderer einfacher Reagenzien. Für die folgenden Elemente und Verbindungen sind einwandfreie Nachweise erbracht worden:

Rh, Pt, Sb, Sn, Pb, Fe, Co, SiO_2, Al, Ga, In, Be, Na.

Über Fällungsreaktionen mit Dimercaptothiodiazol geben P. Ray und J. Gupta[2]) einen vollständigen Bericht. Das Ammoniumsalz der genannten Verbindung schlägt die folgenden Metalle in den wäßrigen Lösungen ihrer Salze nieder:

SnII, As, Sb, Ag, Hg, Pb, Bi, Cu, Cd, Zn, Th.

Besonders empfindlich gestaltet sich der Nachweis für Kupfer und Wismut, wie aus der Tabelle hervorgeht:

	$Cu^{\cdot\cdot}$	$Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ (in eben salpetersaurer Lösung)
Fällungsgrenze	1 : 1600000	1 : 200000
Farbgrenze	1 : 6500000	1 : 1600000
Identifizierungsgrenze . .	0,02 μg	0,1 μg

Bei Einhaltung gewisser Bedingungen konnten die Verfasser Kupfer sogar quantitativ neben SnIV, As, Sb, Mo, W und den Metallen der Ammoniumsulfidgruppe sowie den Erdalkalien und Alkalien bestimmen.

Wismut ist mikrochemisch besonders gut in schwach salpetersaurer Lösung nachzuweisen. Es gelang die quantitative Trennung von Sn, As, Sb, Mo.

Blei soll ebenfalls von Sn, As, Sb, Mo und den alkalischen Erden zu trennen sein, und zwar bei Anwesenheit von Weinsäure und Alkalifluoriden. O. Fuchs.

Quantitative Analyse. Über das bekannte Fällungsmittel Oxin (1,8-o-Oxychinolin) bringt R. Berg[3]) eine Zusammenfassung. Als amphotere Verbindung vermag es mit Wismutjodwasserstoffsäure $H[BiJ_4]$ ein Salz hoher Fällungsempfindlichkeit (1 : 1000000) zu bilden. Auf diese Weise gelingt der sichere Nachweis kleiner Mengen Wismut in Gegenwart fast aller anderen Metalle.

[1]) Chemist-Analyst **23**, 4 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 2949 (1934). [2]) Journ. Indian chem. Soc. **12**, 308 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3411 (1935). — [3]) Angew. Chem. **47**, 403 (1934).

Als Anion findet der einwertige Oxinrest die weitaus größte Anwendung in der Analyse:

Ein Phosphor-Molybdän-Oxinat, dessen Löslichkeit 10^{-5} g/100 g beträgt, eignet sich zur gewichts- und maßanalytischen Phosphorbestimmung und dient auch als spezifischer Nachweis für Phosphor.

Mit vielen Metallen bildet Oxin unter Bildung eines Fünfer-Rings stabile innere Komplexe. Fast alle sind formelrichtig und zeichnen sich durch Unlöslichkeit aus; weniger definiert sind die Komplexe mit Hg, Ti, Mo, W, U.

Im Hinblick auf ihre krystalline Beschaffenheit eignen sich die Oxinate vorzüglich zur quantitativen Analyse, zumal sie sich bei erhöhter Temperatur trocknen lassen und konstantes Gewicht annehmen. Will man auf direkte Wägung der Oxinate verzichten, so kann man sie, mit Ausnahme des Gallium- und Indiumsalzes, in Gegenwart von Oxalsäure verglühen. Auch bromometrisch kann man den Oxinrest erfassen. Kleinere Mengen der Oxinate bestimmt man gut auf colorimetrischem Weg.

Das Oxychinolin ist leider nicht spezifisch, so daß eine Trennung nur bei Einhaltung eines bestimmten p_H-Wertes gelingt.

Mit Hilfe von Halogen-Oxinen gelingt aus mineralsaurer Lösung die Trennung des Kupfers, Titans, Eisens von fast allen anderen Metallen.

Die Darstellung und Anwendung des als Reagens vielfach benutzten Dithizons (Diphenylthiocarbazons) in der Colorimetrie, sowie in der Gewichts- und Tüpfelanalyse beschreiben J. S. Wassermann und I. B. Ssuprunowitsch[1]). Die Unbeständigkeit der farbigen Komplexe des Quecksilbers, Bleis und Zinks hindert ihre Bestimmung auf colorimetrischem Weg. Daher untersuchen die Verfasser weitere Homologe des Dithizons, wie z. B. Ditolyl- und Dinaphthylthiocarbazon.

Für die gewichtsanalytische Bestimmung der Metalle soll sich das Dithizon gut eignen, wenn man folgende Vorschrift einhält: Das in 0,1 n-Lauge gelöste Reagens wird mit der Metallsalzlösung versetzt, wodurch der Niederschlag des Komplexsalzes, das im Falle des Bleies rot gefärbt ist, ausfällt. Nach kurzem Stehen filtriert man ab, wäscht zunächst 2—3mal mit verdünntem Ammoniak und schließlich mit reinem Wasser bis zum Verschwinden der roten Farbe in der ablaufenden Waschflüssigkeit aus. Das Trocknen des Komplexes geschieht im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz.

Die Benzidin-Komplexsalze in ihrer Anwendung auf die quantitative Analyse untersucht J. B. Matutano[2]). Besonders werden die Ionen $Cu^{\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$, $Pd^{\cdot\cdot}$ mit Benzidinacetat als Komplexe vollständig gefällt. Infolge ihrer krystallinen Beschaffenheit eignen sie sich gut für die Gewichtsanalyse.

Führt man das Symbol Bzd für Benzidin ein, so ergeben sich die folgenden Formeln der schwerlöslichen Komplexe:

$[CuBzd]Cl_2$, $[AgBzd]NO_3$, $[ZnBzd]SO_4$, $[CdBzd]SO_4$, $[HgBzd]Cl_2$, $[HgBzd](CN)_2$, $[PdBzd]Cl_2$.

[1]) Ukrain. chem. Journ. **9**, 330 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3268 (1935). — [2]) Dissertation, Madrid 1934.

Im Gegensatz hierzu liefert das Blei-Ion keine geeigneten Komplexverbindungen.

Eine quantitative Schnellbestimmung des Kaliums aus wäßriger Lösung beschreibt H. Witzmann[1]). Als Fällungsmittel dient sym. Hexanitrodiphenylamin (Dipikrylamin), das das Kalium als Dipikrylaminat niederschlägt. Der Vorzug dieser Methode liegt darin, daß die Fällung in Gegenwart anderer Alkalien und der Erdalkalien, sowie des Sulfat- und Phosphat-Ions gelingt. Die Fehlergrenze liegt unter 0,3%.

Auch colorimetrisch und elektrometrisch läßt sich die Bestimmung mit dem neuen Reagens durchführen, die in nur 20 Minuten fertiggestellt ist. O. Fuchs.

Über eine gewichtsanalytische Silberbestimmung in Stählen berichtet W. Berg[2]). 10—15 *g* Späne werden im 600 *ccm*-Becherglas in 250 *ccm* verdünnter Salzsäure gelöst. Nach Eindampfen und Aufnehmen mit Salzsäure scheidet man die Kieselsäure zusammen mit etwa vorhandenem Chlorsilber ab und wäscht mit heißem Wasser aus.

Den Rückstand spült man vom Filter in das Becherglas zurück, behandelt mit verdünntem Ammoniak und filtriert durch dasselbe Filter. Säuert man die alkalische Lösung mit Salzsäure eben an, so deutet eine weiße Fällung oder Färbung auf die Anwesenheit von Silber hin. Man läßt den Niederschlag im Dunkeln absitzen, um ihn später abzufiltrieren.

Das stark salzsaure Hauptfiltrat enthält meistens noch etwas Silberchlorid. Man erhitzt es daher zum Sieden und leitet einen schnellen Strom von H_2S ein, wobei außer Ag_2S noch einige andere Sulfide ausfallen. Nach Filtration und Auswaschen mit H_2S-haltigem Wasser löst man in Königswasser und dampft im 250 *ccm*-Becherglas vorsichtig ein. Man nimmt wieder mit verdünnter Salzsäure auf, versetzt mit Ammoniak im Überschuß und kocht auf, um geringe Mengen $Fe(OH)_3$ abzuscheiden. Nach Filtration säuert man die Lösung mit Salzsäure eben an, kocht einige Zeit und läßt das ausfallende Silberchlorid wiederum im Dunkeln absitzen.

Die beiden aus Rückstand und Hauptfiltrat stammenden Chlorsilberanteile bringt man zusammen in einen Glasfiltertiegel und trocknet bei 130° C. Die Methode soll sehr genau sein. O. Fuchs.

Die Bestimmung kleiner Mengen von Alkalimetallen in Legierungen amalgambildender Schwermetalle neben Calcium beschreibt W. Boehm[3]). Er stützt sich auf das von N. J. Tscherwjakow[4]) angegebene Verfahren, wonach aus alkalihaltigen Leichtmetallen (Al, Mg) das Alkalimetall beim Kochen mit Wasser über Quecksilber unter Zusatz von Blei als Hydroxyd in Lösung geht; nach Filtration kann man das OH'-Ion acidimetrisch bestimmen.

[1]) Angew. Chem. **49**, 763 (1936). — [2]) Chem. Ztg. **55**, 259 (1931). — [3]) Metall u. Erz **32**, 543 (1935). [4]) Betriebslaboratorium (russ.) **1**, 29 (1932).

Boehm untersucht schwermetallhaltige Säge- oder Frässpäne. Eine beliebige Einwage wird mit 200—300 *ccm* Wasser und mit so viel Quecksilber versetzt, daß alle Späne bedeckt sind. Erhitzt man, bis das Wasser kocht, so lösen sich Lithium, Natrium, Calcium rasch zu Hydroxyden. Ohne das Sieden zu unterbrechen, leitet man einen schnellen Strom von CO_2 ein, um $CaCO_3$ völlig auszufällen. Nach weiteren 20 min filtriert man heiß ab und bestimmt Li_2CO_3 neben Na_2CO_3 nach bekannten Methoden. O. Fuchs.

Die Methode zur Bestimmung kleinster Mengen von Jod und Jodiden von G. Endres und Liese Kaufmann[1]) ist eine Umkehrung der Bestimmung von kleinsten Mengen Hydroxylamin, bezw. der Oximgruppe nach G. Endres[2]). Gibt man zu einer wäßrigen Jodlösung Hydroxylamin und Sulfanilsäure — beide im Überschuß — so entsteht die dem Jod nach der Gleichung $NH_2OH + 2\,J_2 + H_2O \longrightarrow HNO_2 + 4\,HJ$ äquivalente Menge Nitrit, bezw. Diazoverbindung. Der nach Zugabe von Naphthylamin entstandene rote Azofarbstoff wird photometrisch bestimmt. Es lassen sich noch 5 γ Jod in 10 *ccm* Lösung (Jodkonzentration $= 4 \cdot 10^{-6}$) bestimmen. — *Reagenzien:* 1. n-Hydroxylaminlösung: 16,4 *g* $(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4$ p. a. werden in Wasser zu 100 *ccm* gelöst. 2. 0,04 n-Sulfanilsäurelösung: 0,9 *g* Sulfanilsäure p. a. Merck werden in 105 *ccm* Wasser unter Erwärmen gelöst. 3. Reagenslösung: Zu 105 *ccm* frisch bereiteter Lösung (2) gibt man 15 *ccm* (1) und 30 *ccm* reinsten, NO_2-freien Eisessig. 2 *ccm* (3) dürfen sich auf Zusatz von 2 *ccm* (4) nicht verfärben. 4. Naphthylaminlösung: 500 *ccm* kochendes dest. Wasser werden mit etwa 3 *g* α-Naphthylamin p. a. Merck versetzt und einige Minuten im Sieden erhalten. Die heiße Lösung wird filtriert und mit 25 *ccm* reinstem Eisessig versetzt. Die Lösung ist nur begrenzt haltbar und in brauner Flasche aufzubewahren. — *Apparatur:* a) Destillieraufsatz, aus einem doppelt gebogenen Glasrohr mit Kühler und zwei Normalschliffen (lichte Weite 1 *cm*) bestehend (Skizze im Original). b) Jenaer 20 *ccm*-Mikrodestillierkolben nach Neumann mit Normalschliff. c) Vorlage: Kleines Péligotrohr mit Schliff ($\varnothing$ der Kugel: 2 *cm*).

I. Bestimmung kleinster Mengen Jod. Zu 6 *ccm* einer wäßrigen Jodlösung (10^{-5} n bis 10^{-4} n) gibt man 2 *ccm* (3) und kuppelt nach 10 min mit 1 *ccm* (4). Die Temperatur der Lösung soll 20^0 nicht übersteigen. Nach 10—15 min wird die Konzentration des gebildeten Benzolsulfosäure 1-4-azo 4-naphthylamins 1 mittels Pulfrichphotometers (Zeiss) in einer Küvette von Schichtdicke d = 3 *cm* und mit grünem Filter S 53 bestimmt. Multipliziert man die Extinktionsablesungen mit 43,8, so erhält man den Jodgehalt in $\gamma/10$ *ccm*. Fehler $\pm 2\%$.

II. Die Bestimmung kleinster Mengen von Jod-Ionen wird erst vorgenommen, nachdem man mit Bromwasser zu Jodat oxydiert und

[1]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **243**, 144 (1936). Angew. Chem. **49**, 535 (1936). — [2]) Ann. der Chem. **518**, 109 (1935), insb. S. 111, 123. Das Prinzip wurde schon von J. Blom zum qualitativen NH_2OH-Nachweis benutzt. [Ber. Deutsch Chem. Ges. **59**, 121 (1926); vergl. diese Ztschrft. **78**, 69 (1929)].

das durch KJ-Zusatz in essigsaurer Lösung freigemachte Jod abdestilliert hat[1]) — *Ausführung:* In den Schliffkolben wird z. B. 1 *ccm* 10^{-5} n-KJ-Lösung (allgemein: eine Probelösung von 1—10 γ J'-Gehalt) eingemessen und mit etwa 4 *ccm* Wasser und 0,1 *ccm* reinstem Eisessig versetzt. Das Volumen soll vor der Oxydation 4—5 *ccm* betragen. Nach Zusatz von 3 Tropfen frisch bereitetem Bromwasser wird die Lösung im schräg liegenden Kölbchen auf dem Sandbad erhitzt und 1 min kräftig kochen gelassen. (Siedecapillare!) Nach guter Kühlung und Zusatz von 3 Tropfen 0,1 n-KJ-Lösung wird der Schliffkolben b samt Capillare sofort an die Destilliervorrichtung angeschlossen; die Vorlage enthält 5 *ccm* (gegebenenfalls 3—4 *ccm*) 0,01 n-Natronlauge und wird mit Wasser von 10—15° gekühlt. Nach 2 min lebhaften Siedens beendet man die Destillation, gibt in die Vorlage 1 *ccm* Eisessig und 2 *ccm* (3), mischt, läßt 8—10 min stehen und gibt 1 *ccm* (4) zu. Nach 15 min wird auf 15,0 (gegebenenfalls 10,0) *ccm* verdünnt und wie unter I gemessen. Als Vergleichslösung (Kompensation) dient eine Mischung von 1 *ccm* (4) mit 14 *ccm* Wasser. Jodgehalt in γ = [Extinktionsablesung für 10 *ccm* (15 *ccm*) Gesamtvolumen und d = 3 *cm*] × 7,3 (bezw. $10{,}9_5$). Die gefundenen Werte stimmen untereinander auf etwa 4% überein. Die Methode eignet sich für Reihenbestimmungen, ist aber nur auf kleinste Jodmengen anwendbar; die Empfindlichkeit läßt sich durch Einengen der Farbstofflösung im Vakuum und Messung der Extinktion in einer Mikroküvette (d = 5 *cm*, v = 1 *ccm*) erhöhen. (Tabellen im Original.) P. Haas.

Quecksilber. M. Stschigol[2]) benutzt die Eigenschaft des Glycerins, Quecksilbersalze in alkalischer Lösung zum Metall zu reduzieren, zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers.

Zur Prüfung auf dieses Element wird ein Überschuß an 10%iger Kaliumjodidlösung und eine genügende Menge 30%ige Natronlauge zur Analysenlösung hinzugegeben und von auftretenden Hydroxydniederschlägen abfiltriert. Zum Filtrat gibt man noch 2—3 *ccm* Natronlauge und 1 *ccm* Glycerin, erwärmt die Mischung und hält einige Minuten im Sieden. Ein grauschwarzer Niederschlag oder eine Dunkelfärbung der Lösung zeigt Quecksilber an. *Zur Bestimmung des Quecksilbers* werden 0,2—0,4 *g* Substanz in Wasser gelöst, mit 20—30 *ccm* 30%iger Natronlauge und mit 5—10 *ccm* Glycerin versetzt. Nach 5 min langem Sieden scheidet sich das Quecksilber in fein verteilten Zustand ab. Man filtriert durch ein doppeltes Filter, löst das Quecksilber in Salpetersäure und titriert es nach vollständiger Oxydation zum Mercurisalz mit Rhodanammoniumlösung. Nach S. Augusti[3]) kann die Bildung der unlöslichen Verbindung $(Hg_2N)_2CrO_4 \cdot 2\,H_2O$ zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers benutzt werden. Nach der Vorschrift des Verfassers wird die Quecksilbersalzlösung mit Kaliumchromatlösung und dann mit Ammoniak bis zur

[1]) Siehe J. F. Reith, Biochem. Ztschrft. **216**, 249 (1929); vergl. diese Ztschrft. **81**, 431 (1930). — [2]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **8**, 158, 160 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2851, 2852 (1935). — [3]) Gazz. chim. ital. **65**, 689 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1923 (1936).

deutlich alkalischen Reaktion versetzt. Nach dem Auswaschen mit Wasser wird der Niederschlag mit einer konz. Kaliumjodid- oder Natriumthiosulfatlösung aufgenommen und das entstandene Alkali acidimetrisch titriert. Wie der Verfasser angibt, liegen die gefundenen Werte im Mittel um 0,3% unter den berechneten. Diese Erscheinung dürfte auf die Löslichkeit des Niederschlags in Ammoniumsalzlösungen[1]) zurückzuführen sein.

Sophie J. Ssinjakowa[2]) empfiehlt die nephelometrische Methode mit Strychnin und Kaliumjodid nach J. Golse und M. Jean[3]) für die Bestimmung kleiner Quecksilbermengen bis herab zu 2 γ Hg.

Zur raschen Bestimmung von Quecksilber in Gegenwart aller anderen Metalle gibt F. I. Trischin[4]) zwei Arbeitsweisen an. Entweder versetzt man die mit Bromwasser oxydierte Lösung mit Natronlauge und Natriumsulfid, worauf im Filtrat durch Ansäuern mit Salzsäure das Quecksilber als Sulfid ausfällt (As, Sb, Sn und Ag stören hierbei), oder man versetzt zuerst mit Kaliumjodidlösung und Natronlauge, filtriert von den ausgefallenen Hydroxyden ab, trennt dann wie oben durch Natronlauge und Natriumsulfid von den Sulfiden des Bleis, Zinks usw. und fällt das Quecksilber im Filtrat mit Salzsäure als Sulfid aus. Zur Bestimmung des Mercurichlorids löst T. Akiyama[5]) etwa 0,1 *g* $HgCl_2$ in wenig heißem Wasser und versetzt mit 2 *ccm* 0,1 n-Essigsäure, 20 *ccm* 0,1 n-Oxalsäure-Lösung und 1,7 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung. Nach dem Verdünnen auf 60 *ccm* wird 15 min lang auf 85° erwärmt, das abgeschiedene Mercurochlorid abfiltriert und jodometrisch bestimmt.

Die Gehaltsbestimmung der Quecksilberjodide führen D. Köszegi und N. Tomori[6]) in der Weise durch, daß sie das Quecksilber durch Kochen mit alkalischer Formalinlösung zum Metall reduzieren, dann in der filtrierten und mit Essigsäure schwach angesäuerten Lösung mittels Chlorwassers das Jodid in Jodat überführen und nach dem Verkochen des Chlorüberschusses die Menge des Jodates nach Zusatz von Kaliumjodid und Salzsäure durch Titration mit Thiosulfat ermitteln. Zum Vergleich kann das Jodid in dem neutralisierten Filtrat außerdem nach Fr. Mohr bestimmt werden.

Unter Anwendung der Umsetzung nach der Gleichung:

$$HgCl_2 + Na_2S_2O_3 + H_2O = HgS + 2\,NaCl + H_2SO_4$$

bestimmt E. Cattelain[7]) das Quecksilber im Quecksilbercyanid dadurch, daß er zu der mit Salzsäure angesäuerten $Hg(CN)_2$-Lösung 50%ige Natriumthiosulfatlösung in geringem Überschuß langsam zutropft, ¼ Stde. lang kocht, nach Zusatz von etwas 20%iger Natriumsulfit-

[1]) S. Augusti, Boll. Chim. Farm. **74**, 505 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3895 (1935). — [2]) Diese Ztschrft. **100**, 190 (1935). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **93**, 474 (1933). — [4]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **7**, 1282 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1584 (1935). — [5]) Journ. pharm. Soc. Japan **55**, 24 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1062 (1936). — [6]) Pharm. Zentralhalle **75**, 532 (1934); vergl. auch diese Ztschrft. **100**, 257 (1935). — [7]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **22**, 454 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1274 (1936).

lösung zwecks Auflösung des Schwefels nochmals ¼ Stde. lang kocht, dann das Quecksilbersulfid abfiltriert, mit warmem Wasser wäscht, trocknet und als HgS zur Wägung bringt.

Die Auswage des Quecksilbers als Sulfid bietet bekanntlich die Schwierigkeit, daß der Niederschlag mit Schwefel verunreinigt sein kann. Da auch das Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff nicht ganz sicher ist, so trennen E. R. Caley und M. G. Burford[1]) das Quecksilbersulfid vom Schwefel und ziehen das Gewicht des zurückbleibenden Schwefels von der Auswage an HgS + S ab. Die Trennung gelingt leicht mit Jodwasserstoffsäure, die nach der Gleichung:

$$HgS + 4\,HJ = H_2HgJ_4 + H_2S$$

das Quecksilbersulfid glatt löst, ohne in der Kälte mit dem Schwefel zu reagieren. Zur Auflösung verwendet man die konstant siedende Jodwasserstoffsäure, die man mit etwas Merckscher unterphosphoriger Säure versetzt, um Jodausscheidung und dadurch hervorgerufene Schwefelverluste zu vermeiden. Nach dem Trocknen und Wägen des Sulfidniederschlags gibt man je *g* Niederschlag etwa 5 *ccm* der Jodwasserstoffsäure hinzu, rührt mit einem Glasstab, bis alle schwarzen Anteile gelöst sind, saugt dann ab, wäscht noch 3—4mal mit 10—5%iger Jodwasserstoffsäure und schließlich mit kaltem Wasser nach. Man trocknet den Tiegel dann etwa 2 Stdn. lang im Vakuumexsiccator und wägt ihn. Der Unterschied zwischen der ersten und dieser Wägung ergibt das Gewicht an reinem Quecksilbersulfid. Die Methode kann auch zur Analyse von technischem Quecksilbersulfid, das immer etwas Schwefel enthält, angewendet werden. Die von den Verfassern angeführten Beleganalysen lassen die Methode als sehr zuverlässig erscheinen.

C. Mahr.

Nachweis und Bestimmung des Wismuts. C. F. Miller[2]) bespricht eine Reihe von Reaktionen für den Nachweis des Wismuts. Von diesen ist die Komplexbildung mit Thioharnstoff, die bekanntlich auch für die colorimetrische Bestimmung des Wismuts große Vorteile bietet, für Wismut sehr spezifisch. Die von C. Mahr[3]) empfohlene Arbeitsweise ist den Lesern unserer Zeitschrift bekannt. Übrigens geben auch Thioharnstoffabkömmlinge und ähnliche Schwefelverbindungen, wie z. B. das Kaliumsalz des Phenyldithiobiazolonsulfhydrats („Wismutiol II") mit Wismutsalzen gelb bis rot gefärbte Verbindungen, wie die Untersuchungen von J. V. Dubský und J. Trtílek[4]) gezeigt haben, jedoch sind diese Reaktionen weniger eindeutig für Wismut.

Ein Verfahren zur schnellen Bestimmung geringer Wismutmengen im Kupfer schlagen M. Garino und R. Catto[5]) vor. Sie polieren an dem zu untersuchenden Metall eine Fläche von 20 *qcm* und bedecken diese mit einem Gewebestück, das mit 10%iger Salpetersäure getränkt ist.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 43 (1936). — [2]) Chemist-Analyst **23**, 8 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 289 (1934). — [3]) Diese Ztschrft. **97**, 96 (1934). — [4]) Diese Ztschrft. **96**, 412 (1934). — [5]) Chim. e Ind. (Milano) **17**, 218 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3414 (1935).

Darauf wird eine zweite Lage Stoff, die mit Cinchoninreagens[1]) getränkt ist, aufgebracht. Legt man nun eine Metallplatte auf und sendet bei 4 Volt Spannung einen Strom von etwa 0,1 Amp. durch das System, so kann man nach etwa 4 min das Gewebe abnehmen, kurz in Wasser, dann in schwefliger Säure und wieder in Wasser waschen, und findet bei Anwesenheit von mehr als 0,01% Wismut dann einen orangeroten Fleck auf dem Gewebe. Auch diese, nach dem Prinzip der erstmalig von A. Glazunov[2]) angegebenen elektrographischen Methode durchgeführte Arbeitsweise wäre vermutlich durch die erwähnte colorimetrische Methode mit Gewinn an Schnelligkeit und Genauigkeit zu ersetzen. Eine Untersuchung von O. Funakoshi[3]) ist der Verwendung von seleniger Säure für die qualitative und quantitative Bestimmung des Wismuts gewidmet. Wenn die Lösung etwa 0,25 n-sauer ist, kann Wismut noch in einer Verdünnung von 1:500000 mit seleniger Säure nachgewiesen werden; Silber, Barium, Eisen, Titan und Thorium stören dabei. Die von R. Berg und M. Teitelbaum[4]) erstmalig vorgeschlagene quantitative Bestimmung des Wismuts als Selenit führt nach O. Funakoshi nur dann zu sicheren Resultaten, wenn man den Niederschlag zu Bi_2O_3 verglüht. Trocknen des Niederschlags und Auswägen als $Bi_2(SeO_3)_3$ gibt unsichere Werte. C. Mahr.

Aluminium. Zum Nachweis des Aluminiums scheidet Ch. N. Potschinok[5]) das Aluminiumhydroxyd in Gegenwart von Alizarin durch Aufkochen der Lösung mit Natriumthiosulfat ab. Er empfiehlt, Cu, Co, Ni, Hg und Pb vorher durch Ammoniumsulfid abzuscheiden. Aus dem vorliegenden Bericht geht nicht hervor, wie diese Trennung durchgeführt werden soll, ohne daß $Al(OH)_3$ bereits ausfällt.

In Ergänzung der Mitteilung A. v. Zeerleders[6]) werden von E. Zurbrügg[7]) weitere Reaktionen zur Unterscheidung der verschiedenen Aluminiumlegierungen angegeben. Auch ein geringer Mangangehalt läßt sich in Aluminiumlegierungen durch Oxydation des Mangans mit Ammoniumpersulfat-Silbernitrat nachweisen, ebenso ist Nickel mit Dimethylglyoxim und Magnesium mit Tetraoxyanthrachinon leicht festzustellen. Al-Mg-Si-Legierungen, die auch meist Mangan enthalten, unterscheiden sich von den Al-Mg-Mn-Legierungen durch ihre Aushärtbarkeit, die man nach dem Erwärmen mit der Aldreynadel feststellen kann. Al-Mg-Legierungen sind auch in weichgeglühtem Zustand sehr hart. L. Stuckert und F. W. Meier[8]) bestätigen auf Grund vieler Versuche, daß die gewichtsanalytische Bestimmung des Aluminiums, Eisens und Titans mit Oxin zuverlässige Werte ergibt, wenn die Kiesel-

[1]) F. Feigl und F. Neuber, diese Ztschrft. **62**, 373 (1923). — [2]) Chim. et Ind. **23**, Sonder-Nr. 3 bis, 311 (1930); vergl. diese Ztschrft. **92**, 373 (1933). — [3]) Bull. Chem. Soc. of Japan **10**, 359 (1935). — [4]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **189**, 101 (1930); vergl. diese Ztschrft. **83**, 210 (1931). — [5]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **6**, 948 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 3089 (1934). — [6]) Vergl. diese Ztschrft. **103**, 213 (1935). — [7]) Aluminium **17**, 531 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1272 (1936). — [8]) Sprechsaal Keramik, Glas, Email **68**, 527 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 386 (1936).

säure vorher restlos abgeschieden worden ist. Die Behauptung von R. I. Boroditzkaja[1]), daß Kieselsäure bei der Aluminiumbestimmung mit Oxin nicht unbedingt entfernt werden müsse, steht damit im Widerspruch. Nach Stuckert und Meier gibt übrigens auch die direkte bromatometrische Titration der Oxinverbindungen beträchtlich zu niedrige Werte, wenn außer Aluminium und Titan auch Eisen in größerer Menge anwesend ist. Die von W. Daubner[2]) veröffentlichte Methode zur maßanalytischen Bestimmung des Aluminiums bei Gegenwart von Eisensalzen beruht einerseits auf der Fällung des Aluminiums als Arsenat[3]), andererseits auf der jodometrischen Titration der Arsensäure und der Ferrisalze. Zuerst gibt der Verfasser eine Vorschrift für die maßanalytische Bestimmung des Eisens mit Hilfe der Fällung als sekundäres Eisenarsenat $Fe_2(HAsO_4)_3$. Als Fällungsvolumen nimmt man für 1 *mg* Eisen zweckmäßig 10 *ccm* Lösung. Die Bereitung der erforderlichen Lösung von tertiärem Ammoniumarsenat, deren Gehalt etwa 0,9% betragen soll, geschieht durch Lösen von 19,4 *g* Meta-Arsensäure in 1 *l* Wasser. Den Gehalt dieser Lösung an Arsenpentoxyd bestimmt man maßanalytisch genau und gibt dann die berechnete Menge Ammoniak in Form einer Lösung bekannten Gehaltes zu; schließlich füllt man auf das gewünschte Volumen auf. Die Fällung des Eisens erfolgt genau wie die des Aluminiums in einer Lösung, die in bezug auf Ammoniumchlorid 5-, auf Essigsäure 5- und auf Arsenpentoxyd 0,45%ig sein soll. Dazu gibt man die schwach essigsaure Eisensalzlösung in der Kälte hinzu und erhitzt bis zum Kochen. Nach kurzem Stehen filtriert man den Niederschlag ab, wäscht ihn mit 90%igem Äthylalkohol aus, löst das Eisenarsenat in 2,5 n-Salzsäure und gibt eine Lösung von Kaliumjodid in Salzsäure (25 *ccm* 2,5 n-Salzsäure und 1,5 *g* KJ) hinzu. Nach 5 min langem Stehen im Dunkeln kann die Titration mit Thiosulfatlösung erfolgen. Gegen Ende der Titration setzt man die Maßlösung nur tropfenweise zu und wartet nach Zugabe eines Tropfens 1—2 min lang. 1 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung zeigt 0,00144 *g* Eisen an. Hat man Aluminium und Eisen zusammen als Arsenate [$AlAsO_4 + Fe_2(HAsO_4)_3$] gefällt, so ergibt sich aus der ganz entsprechend durchgeführten jodometrischen Titration dieses Niederschlages die vorhandene Aluminiummenge, wenn man das Eisen vorher auf andere Weise neben Aluminium bestimmt hat, von dem Thiosulfatverbrauch für jedes *mg* Eisen, welches vorliegt, je 0,694 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung abzieht, und den restlichen Thiosulfatverbrauch alsdann auf Aluminium umrechnet, wobei 1 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung 0,001355 *g* Aluminium anzeigt. Zur Eisenbestimmung in Gegenwart von Aluminiumsalzen läßt sich die Arbeitsweise von Mohr benutzen, die man nach den Vorschlägen von Daubner wie folgt abändert: Anstatt in der Kälte unter Kohlendioxyd zu arbeiten, setzt man die angesäuerte Kaliumjodidlösung zu der nahe bis zum Sieden erhitzten Ferrisalzlösung tropfenweise und unter stetem Umschwenken

[1]) Ceramics and Glass (russ.) Nr. 8, 20 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2250 (1935). — [2]) Angew. Chem. **49**, 137 (1936). — [3]) W. Daubner, vergl. diese Ztschrft. **105**, 129 (1936).

hinzu. Um dabei Verluste durch Jod zu vermeiden, erhitzt man mit kleiner Flamme in einem Erlenmeyerkolben, der mit einem einfach durchbohrten Gummistopfen verschlossen ist. Durch die Bohrung des Stopfens führt das Rohr eines kleinen Gaswaschgefäßes, das mit einer Lösung von Jodkalium in n-Salzsäure gefüllt ist. Entfernt man nun die Flamme, so gelangt durch den im Kolben entstehenden Unterdruck die Jodwasserstofflösung zur Eisensalzlösung. Den tropfenweisen Zulauf regelt man durch Verschließen der Gefäßöffnung. Wenn alles Jodid zugelaufen ist, kühlt man sofort mit kaltem Wasser ab und titriert unter Zusatz von Stärke das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlösung.

R. Gadeau[1]) berichtet über die Bestimmung des Aluminiums, des Berylliums und des Magnesiums in Eisenlegierungen. Das Eisen wird in der tartrathaltigen, schwach ammoniakalischen Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt; im Filtrat können dann nach Vertreiben des Schwefelwasserstoffes die drei Elemente nebeneinander bestimmt werden. In dem einen Teil des Filtrates fällt man nach dem Ansäuern mit Essigsäure das Aluminium mit einer essigsauren, acetathaltigen Oxychinolinlösung, einen zweiten Teil des Filtrats versetzt man mit einer Lösung von NH_4NaHPO_4, säuert schwach mit Eisessig an, filtriert nach mehreren Stunden den Berylliumphosphatniederschlag ab und glüht ihn bei 1000° zu $Be_2P_2O_7$. Magnesium wird in einem dritten Teil des Fitrats in Gegenwart von Ammoniumtartrat bei 60° mit 5%iger Oxinlösung gefällt. Bei diesem Verfahren stört weder Nickel noch Kobalt. Chrom stört die Berylliumfällung und muß nach vorhergegangener Oxydation als Bleichromat ausgefällt werden, wonach der Bleiüberschuß zusammen mit dem Eisen als Sulfid ausgeschieden wird. G. T. Motok und E. O. Waltz[2]) trennen das unlösliche Aluminiumoxyd im Stahl vom löslichen Aluminium durch Auflösen in warmer, etwa 15%iger Salzsäure. Das Verfahren und die Weiterbehandlung der erhaltenen Lösungen bieten nichts wesentlich Neues. Zur Aluminiumbestimmung in Nickel-Chrom- und Nickel-Eisenlegierungen werden diese nach Fr. P. Peters[3]) in Königswasser und konz. Schwefelsäure gelöst und einer Elektrolyse zwischen einer Quecksilberkathode und einer Platinanode unterworfen. Fe, Ni, Co, Cr, Cu und Mo werden abgeschieden, während das Aluminium zusammen mit Be, Ti, V, Zr, U, Mg, Ca und Ce in der Lösung bleibt. Bezüglich der Trennung dieser Elemente und der Aluminiumbestimmung mit Oxin oder Kupferron muß auf das Original verwiesen werden. C. Mahr.

Beryllium. Zur maßanalytischen Bestimmung des Berylliums fällt B. S. Evans[4]) das Beryllium mit einem geringen Überschuß von Natriumhydroxydlösung aus. Nach 10 min langem Kochen wird die siedende Lösung vorsichtig mit 0,1 n-Salzsäure versetzt, bis zugefügte

[1]) Rev. Métallurgie **32**, 398 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2151 (1936). — [2]) Iron Age **136**, Nr. 26, 23 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2783 (1936). — [3]) Chemist-Analyst **24**, Nr. 4, 4 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1272 (1936). — [4]) Analyst **60**, 291 (1935).

Thymolphthaleinlösung grade entfärbt ist. Nun wird ein abgemessener Überschuß der Salzsäure zugegeben und die Lösung auf etwa 200 *ccm* verdünnt. Es wird noch etwa 1 min lang gekocht, dann abgekühlt und nach dem Erkalten eine frisch bereitete Mischung von 20 *ccm* gesättigter Kaliumjodatlösung und 20 *ccm* 4%iger Kaliumjodidlösung zugegeben. Man schwenkt 2 oder 3 Sekunden lang um, gibt rasch 4 *g* festes Natriumbicarbonat hinzu und titriert das freigemachte Jod mit neutraler, bicarbonathaltiger 0,1 n-Arsenitlösung zurück. Der Unterschied zwischen der bei dieser Titration gefundenen Säure und dem Überschuß an Salzsäure, den man zugefügt hat, ergibt den Säureverbrauch durch das gelöste Berylliumhydroxyd, dessen Menge daraus zu berechnen ist. Der Verfasser gibt an, daß der Endpunkt bei der genauen Neutralisation mit Salzsäure nicht ganz leicht zu erkennen ist. Ein geringer Fehler ist aber dabei nicht von allzu großer Bedeutung, da 1 *ccm* der 0,1 n-Säure erst 0,00045 *g* Beryllium entspricht. C. Mahr,

Legierungen. G. Misson[1]) gibt eine Schnellbestimmung für Antimon und Arsen in Kupfer und Bronzen an. Bei der Analyse von Kupfer setzt man eine kleine Menge Zinn zu, löst in Salpetersäure, wobei Antimon und Arsen von dem sich bildenden Zinn-Niederschlag zurückgehalten werden. Bei Bronzen ist der Zinnzusatz überflüssig. Den erhaltenen Zinn-Antimon-, bezw. Zinn-Arsen-Niederschlag löst man in konz. Schwefelsäure, reduziert durch Zugabe von Zinn und titriert nach dem Verdünnen mit Bromatlösung, deren Titer unter den gleichen Bedingungen auf die reinen Metalle gestellt wird. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Antimon und Arsen titriert man zunächst die Summe und bestimmt dann das Arsen nach der unten angegebenen Schnellmethode.

Antimonbestimmung. Einwage für Kupfer 5 *g* + 300 *mg* Bankazinn, für Bronzen 5 *g*. Der Aufschluß erfolgt mit 40 *ccm* konz. Salpetersäure. Nach beendeter Einwirkung verdünnt man mit heißem Wasser, dekantiert nach einigen Stunden die überstehende Flüssigkeit ab, fügt zum Niederschlag 10 *ccm* Salpetersäure und dekantiert nochmals. Den Niederschlag trocknet man auf dem Wasserbad, fügt 20 *ccm* konz. Schwefelsäure zu und erhitzt bis zum beginnenden Auftreten von Schwefelsäuredämpfen. Nach dem Erkalten setzt man 800 *mg* Bankazinn zu und erhitzt von neuem. Nun gibt man ein Gemisch von 95 *ccm* Wasser und 5 *ccm* Salzsäure zu und titriert nach dem Erkalten in Gegenwart von Methylorange (3 Tropfen einer 0,1%igen Lösung) mit Bromatlösung (2,783 *g/l*). 1 *ccm* entspricht 6,01 *mg* Antimon.

Arsenbestimmung. Sie beruht auf der Fällung des Arsens mittels Ammoniummolybdats und Wägung des bei 100° getrockneten gelben Niederschlags.

Einwage für Kupfer und Bronzen je 5 *g*. Man schließt mit einem Gemisch von 15 *ccm* Salpetersäure und 10 *ccm* Salzsäure auf dem Wasserbad auf, fügt nach dem Erkalten weitere 10 *ccm* Salpetersäure und 20 *ccm* Wasser zu und erhitzt kurze Zeit, um den Aufschluß zu beenden. Nach

[1]) Chim. et Ind. **31**, Sonder-Nr. 4 bis, 438 (1934).

Zugabe von 20 *ccm* Ammoniumnitratlösung (D 1,21) fällt man nach dem Aufkochen das Arsen mit 20 *ccm* einer 10%igen Ammoniummolybdatlösung. Der Niederschlag wird nach dem Absitzen und Erkalten der Flüssigkeit in einen Goochtiegel filtriert, mit salpetersäurehaltigem Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Faktor 0,0411. Dauer der Bestimmung höchstens 3 Stunden.

Zur Bestimmung von Blei, Antimon und Zinn in Lettermetall und ähnlichen Legierungen gibt L. Cudroff[1]) folgendes Verfahren an: Die Legierung (5 *g*) wird unter starkem Erhitzen in einem Gemisch von Schwefelsäure und Kaliumbisulfat gelöst. Man kühlt ab, versetzt mit 10%iger Weinsäurelösung und kocht auf. Das abgeschiedene Bleisulfat wird am folgenden Morgen abfiltriert, mit kalter verdünnter Weinsäurelösung ausgewaschen und mit Ammoniumacetatlösung ausgezogen. Man fällt das Blei aus der Lösung mit gesättigter Kaliumbichromatlösung als Bleichromat. Als empirischer Faktor wird für diese Methode 0,6391 angegeben. Das Blei kann auch volumetrisch bestimmt werden. Das Sb und Sn enthaltende Filtrat von dem Bleisulfat wird etwas eingedampft und zum Vertreiben des etwa vorhandenen Arsens mit viel Salzsäure gekocht. Nach dem Verdünnen mit Wasser titriert man das Antimon mit gestellter Bromatlösung unter Verwendung von Methylorange in bekannter Weise. Nach der Antimonbestimmung wird die Lösung weiter verdünnt und mit Salzsäure und einer Nickelspirale versetzt. Enthält die Legierung nennenswerte Mengen von Kupfer, so setzt sich dieses bei längerem Kochen auf dem Nickel ab. Man muß dann das Zinn unter erneutem Hinzufügen einer Nickel-Spirale unter Zuhilfenahme eines mit einem „Snyder"-Rohr[2]) versehenen Gummistopfens reduzieren. Die Lösung kann dann in einen heiße Bicarbonatlösung enthaltenden Kolben übergeführt werden. Das Zinn wird mit Jodlösung in üblicher Weise titriert.

Mit Hilfe dieser Methode können auch einzelne Legierungskomponenten bestimmt werden, wodurch eine wesentliche Vereinfachung eintritt.

Kontrollanalysen mit der Bleibasis Nr. 53 des Bureau of Standards ergaben Abweichungen für Blei von — 0,07 bis + 0,04%, für Antimon von — 0,05 bis + 0,07% und für Zinn von — 0,05 bis + 0,11%. Die genaue Analysenvorschrift ist in der Originalarbeit nachzulesen.

Über eine Schnellbestimmung von Kupfer, Zinn, Antimon in Babbittmetall berichtet I. W. Tananajew[3]). Die Späne (1 *g*) werden mit 30—40 *ccm* konz. Salzsäure und etwas Kaliumchlorat behandelt. Die so erhaltene Lösung wird in einen Meßkolben (100 *ccm*) übergeführt. 20 *ccm* hiervon schüttelt man im CO_2-Strom unter Zusatz von Wismutamalgam bei etwa 50° bis zur Entfärbung. Die Lösung wird abgekühlt, ein Kaliumbromatkrystall eingeführt und die wieder gefärbte

[1]) Chemist-Analyst **23**, Nr. 4, 8 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2416 (1935). — [2]) Nähere Angaben über dieses „Reduzierventil" waren in der Literatur nicht zu finden. — [3]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **7**, 223 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2412 (1935).

Lösung erneut bis zur Entfärbung geschüttelt. Man muß den Entfärbungspunkt genau einhalten, da sonst auch eine Reduktion des Zinns eintritt. Nach der möglichst schnellen Entfernung des Amalgams wird das KupferI mit Bichromat in Gegenwart von Diphenylamin titriert. 20 *ccm* der Lösung werden weiter mit Wismutamalgam während etwa ½ Stde. bei 60—80° reduziert; nach Entfernung des Amalgams wird das Gemisch von KupferI und ZinnII wie oben titriert. Zur Antimonbestimmung werden 0,5 *g* des Metalls in 15 *ccm* konz. Schwefelsäure gelöst. Bei Gegenwart von viel Blei muß der Rückstand rein weiß sein. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser, setzt 10—15 *ccm* konz. Salzsäure zu und kocht kurze Zeit. Die noch heiße Lösung wird nach weiterem Zusatz von 20—25 *ccm* Wasser mit 1/60 m-Bromatlösung in Gegenwart von Methylorange titriert. Die Bleibestimmung kann nach den üblichen Methoden ausgeführt werden. Dauer der Analyse 1¼—1½ Stde.

Frank W. Scott[1]) analysiert Babbittlagermetall folgendermaßen: Blei wird zusammen mit Kupfer und Eisen aus alkalischer Lösung als Sulfid gefällt und nach Oxydation mit Salpetersäure und Kaliumchlorat als Bleisulfat bestimmt. Die Fällung des Eisens erfolgt mit Ammoniak, die Bestimmung des Kupfers elektrolytisch. Antimon und Zinn ermittelt man in einer besonderen Einwage, ersteres durch Übertitrieren mit Permanganat und Zurücktitrieren mit Ferrosulfat, letzteres jodometrisch.

Zur Bestimmung von Zinn und Blei in der Auflageschicht verzinnter Eisenbleche schlagen Wilmet und Mathieu[2]) folgenden Arbeitsgang vor: Ein doppelt durchbohrtes, entfettetes, gewogenes und in Cylinderform gebrachtes Stück des Weißblechs (0,5 *qdm*) wird mittels eines Kupfer- oder Eisendrahtes als Anode in eine 12%ige Natronlauge eingehängt. Die Kathode besteht aus reinem, in Spiralform gebrachten Kupferdraht (Gewicht etwa 1,5 *g*). Man elektrolysiert bei 75° mit 2 V 1½ Stde. Nach beendigter Elektrolyse spritzt man das entzinnte Blech ab und vereinigt Bad und Waschwässer. Der Gewichtsverlust entspricht dem Gewicht der Verzinnung je 0,5 *qdm*. Nach der Elektrolyse wird die in 35 *ccm* Salpetersäure (1:1) gelöste Kathode samt Niederschlag mit dem mit Salpetersäure angesäuerten Elektrolysenbad vereinigt und in einer zweiten Elektrolyse (bei 4 V) das Blei wie gewöhnlich als Bleidioxyd auf einer Platin-Anode niedergeschlagen. $2 \cdot PbO_2 \cdot 0{,}86 = Pb$ je *qdm*. Das Zinndioxyd wird vom Elektrolyten abfiltriert, ausgewaschen und als solches gewogen. $2 \cdot SnO_2 \cdot 0{,}786 = Sn$ je *qdm*. Die Summe von Blei und Zinn muß doppelt so groß sein wie der Gewichtsverlust der Platte.

N. F. Gussewa und R. S. Moltschanowa[3]) geben für die chemische Analyse von Elektronmetall zwei Methoden an. Bei der ersten Methode, die auf der verschiedenen Löslichkeit von Kupfer und Cadmium in Essigsäure beruht, wird 1 *g* der Substanz (in Form von

[1]) Chemist-Analyst **23**, Nr. 2, 10 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 477 (1934). — [2]) Ann. Chim. anal. appl. [3] **17**, 289 (1935). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **1**, 41 (1932); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 3625 (1934).

Spänen) mit 5 *ccm* Wasser übergossen und durch tropfenweisen Zusatz von 20—25 *ccm* 80%iger Essigsäure gelöst. Nach Verdünnen mit 50 *ccm* Wasser wird etwa ¼ Stde. gekocht. Das Cadmium wird, nach dem Abfiltrieren, im Filtrat mit Schwefelwasserstoff gefällt. Den Niederschlag, den man nach 2—3 Stdn. abfiltriert und bis zur H_2S-Entfernung auswäscht, löst man auf dem Filter in heißer Salzsäure (1:3). Die Lösung dampft man im gewogenen Porzellantiegel mit 2 Tropfen Schwefelsäure ab und bestimmt das Cadmium als Sulfat. Das Kupfer in dem Niederschlag wird nach dem Lösen in Salpetersäure elektrolytisch bestimmt. Zur Bestimmung von Aluminium fällt man die salzsaure Auflösung von 1 *g* Substanz mit Schwefelwasserstoff bei 40—50° und im Filtrat durch Zusatz von Ammoniak, Ammoniumnitrat oder Ammoniumchlorid das Aluminium, das als Oxyd zur Wägung gebracht wird. Mangan ist nach der Persulfatmethode zu bestimmen.

Bei der zweiten Methode werden Kupfer und Cadmium als Sulfide von den anderen Metallen getrennt. Die Bestimmung des Kupfers geschieht elektrolytisch und die des Cadmiums als Sulfid. Anwesendes Zink bestimmt man nach Entfernung des Aluminiums entweder als Sulfid oder als Pyrophosphat.

I. Ubaldini und G. Mirri[1]) geben für die Analyse des Elektronmetalls folgenden Analysengang an: Die Analyse erstreckt sich auf die Bestimmung von Zink, Aluminium, Zinn, Silicium, Kupfer und Blei. Die Substanz (2 *g*) wird tropfenweise mit etwa 20 *ccm* Salpetersäure (D 1,2) versetzt und nach dem Aufschluß mit etwa 100 *ccm* heißem Wasser verdünnt und bis zum Absitzen des Niederschlags (Kieselsäure und etwaiges Zinndioxyd) auf dem Wasserbad stehen gelassen. Der gewogene Niederschlag wird mehrmals mit Ammoniumchlorid erhitzt. Zurück bleibt die Kieselsäure. Im Filtrat bestimmt man Kupfer und Blei elektrolytisch; die restliche Menge Kieselsäure wird mit 7—8 *ccm* konz. Schwefelsäure gefällt, abfiltriert und gewogen. Das Filtrat, das auf etwa 300 *ccm* verdünnt wird, versetzt man mit 15—20 Tropfen 0,05%iger Tropäolinlösung und mit verdünntem Ammoniak bis zum Beginn des Farbenumschlags. In die heiße Lösung leitet man zunächst 10 min lang lebhaft Schwefelwasserstoff ein und weitere 30 min langsamer. Das gefällte Zinksulfid wird abfiltriert und als Oxyd gewogen. Das vom Schwefelwasserstoff befreite Filtrat bringt man auf Volumen (300 *ccm*) und nimmt für die Aluminiumbestimmung je nach dem Gehalt 100 oder 200 *ccm* (Al-Gehalt $>$ oder $<$ 10%). Die auf etwa 400 *ccm* verdünnte Flüssigkeit wird nach Zusatz von 15—20 Tropfen 0,5%iger alkoholischer Bromthymolblaulösung zum Sieden erhitzt und bis zum beginnenden Umschlag (nach Grünlichblau) mit verdünntem Ammoniak versetzt. Wägungsform: Oxyd. Für die Eisen- und Manganbestimmung werden besondere Einwagen benutzt. Das Eisen bestimmt man jodometrisch in salzsaurer Lösung nach Fällung der Sulfide und Austreiben des Schwefelwasserstoffes; der Mangangehalt wird colorimetrisch ermittelt.

[1]) Industria chimica **9**, 1476 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1946 (1935).

Die Bestimmung großer Zinkmengen mit besonderer Berücksichtigung der Messinganalyse haben L. C. Nickolls und J. G. N. Gaskin[1]) behandelt. Durch Versuche haben die Verfasser festgestellt, daß die Bestimmung des Zinks sowohl als Zinkammoniumphosphat als auch als Zink-Pyridin-rhodanid zu hohe Werte ergibt. Dagegen liefert die elektrolytische Bestimmung aus alkalischer Lösung genaue Werte. Die Zinklösung, die keine Nitrate und Ammoniumsalze enthalten darf, wird bei 0^0 elektrolysiert, und zwar wird das Metall auf einer rotierenden, vergoldeten Platinkathode niedergeschlagen. 1 *g* Zink läßt sich bei 0^0 und einer Stromdichte von 0,035 Amp./*qcm* in 1½ Stde. abscheiden. Abwaschen der Elektrode mit Alkohol und Trocknen bei 100^0 ergibt infolge der Bildung einer Oxydschicht zu hohe Werte. Dieser Übelstand wird jedoch durch Anwendung von Aceton und Trocknen im Dampftrockenschrank (höchstens 1 min) beseitigt. Zur Zinkbestimmung in Messing werden 2 *g* Späne in einem Gemisch von 10 *ccm* Wasser, 7 *ccm* konz. Salzsäure und 3 *ccm* konz. Salpetersäure gelöst; die Lösung wird unter Zusatz von etwas Brom auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Den Rückstand nimmt man mit 50 *ccm* Wasser auf, fügt 5 *g* wasserfreies Natriumsulfat zu und dann zur heißen Lösung zwei Stücke Aluminiumfolie (etwa 1 *g*), wodurch das Kupfer abgeschieden wird. Nach 1 Stde. filtriert man die abgekühlte Lösung und wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser aus. Das Filtrat wird dann mit frischer 50%iger Natronlauge bis zur Auflösung des Zink- und Aluminiumniederschlags versetzt; einen geringen Niederschlag filtriert man ab[2]). Ist die Menge nicht ganz gering, macht man zweckmäßig eine neue Bestimmung. Sonst gibt man nochmals Natronlauge zu (Überschuß äquivalent 20 *ccm* 50%iger Natronlauge) und elektrolysiert in der angegebenen Weise.

Bei Gegenwart von Eisen und Mangan (über 0,05%) wird nach der Entfernung des Kupfers die Lösung mit Brom oxydiert, mit Natronlauge wie oben behandelt und zum Sieden erhitzt. Die abfiltrierten Hydroxyde löst man in Salzsäure und fällt nochmals mit Ammoniak. Im Filtrat kann das Zink für sich bestimmt werden, oder man fügt einen Überschuß von Lauge zu, entfernt die Ammoniumsalze durch Kochen und vereinigt diese Lösung mit der Hauptlösung zur Elektrolyse.

Kleine Mengen Blei, Zinn, Nickel und Magnesium üben auf die Methode keinen Einfluß aus.

Zur Bestimmung von Magnesium in Duraluminium beschreibt G. St. Smith[3]) eine einfache und schnelle Methode. Man löst 2 *g* der Legierung in 60—70 *ccm* 10%iger Natronlauge und filtriert vom Ungelösten ab. Der Rückstand wird nach dem Auswaschen mit heißem Wasser durch Kochen mit 5 *ccm* Schwefelsäure (D 1,2) und Wasser behandelt. Der nunmehr nach dem Abfiltrieren verbleibende Rückstand (Kupfer) ist magnesiumfrei, jedoch geht etwas Kupfer in Lösung. Die vereinigten Filtrate werden mit Natronlauge bis zur Bildung eines geringen Niederschlags versetzt, der wieder mit verdünnter Schwefel-

[1]) Analyst **59**, 391 (1934). – [2]) Etwa nicht abgeschiedenes Kupfer erscheint hierbei als gelber Niederschlag. – [3]) Analyst **60**, 812 (1935).

säure in Lösung gebracht wird. Zur Oxydation des Eisens gibt man aus einer Bürette 0,1 n- oder 0,05 n-Permanganatlösung zu, kocht auf und fügt Zinkoxydemulsion in geringem Überschuß zu. Hierauf läßt man in die fast kochende Lösung weiter so lange $KMnO_4$-Lösung zufließen, bis die Rotfärbung bei weiterem Kochen und weiterer Zugabe von Zinkoxyd bestehen bleibt. Den Permanganatüberschuß entfernt man durch Alkohol. Auf diese Weise werden Aluminium, Eisen und Mangan entfernt. In der Lösung verbleiben etwas Kupfer und Nickel, wenn vorhanden. Das Magnesium fällt man aus der Lösung nach Zugabe von 1 *g* Cyankalium mit 10 *ccm* 10%iger Natronlauge, kocht kurze Zeit, filtriert nach einigem Stehen ab und wäscht mehrmals mit 1%iger Natronlauge nach. Das Magnesiumhydroxyd wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Der Lösung setzt man Ammoniumchlorid und Ammoniak zu. Ein entstehender Niederschlag deutet auf eine unvollständige Entfernung des Aluminiums und Eisens durch Zinkoxyd hin. Bei Abwesenheit eines Niederschlags wird in der wieder schwach sauer gemachten Lösung das Magnesium mittels Natrium-ammoniumhydrophosphat oder Ammoniumphosphat und Ammoniak wie üblich gefällt und als Pyrophosphat gewogen. Dieses enthält zu vernachlässigende Mengen Mangan, und auch der Manganniederschlag enthält auf keinen Fall mehr als eine Spur Magnesium.

Mit einer für viele Zwecke hinreichenden Genauigkeit läßt sich die Magnesiumbestimmung auch titrimetrisch ausführen. Zu diesem Zweck wird die schwefelsaure Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht, dann wieder mit 0,1 n-Schwefelsäure angesäuert, gekocht und nach dem Abkühlen genau neutralisiert. Diese Lösung wird mit einem Überschuß an 0,1 n-Natronlauge versetzt und umgeschüttelt; in einem aliquoten Teil wird der Überschuß mit 0,1 n-Säure zurücktitriert.

W. Fischbach.

Kohlensäure. Zur Bestimmung von Kohlensäure in Carbonaten ist schon vor längerer Zeit von C. A. Jacobson und W. Haught[1]) ein Apparat empfohlen worden, mit dem gute und gleichmäßige Resultate erhalten werden. Die durch Perchlorsäure in Freiheit gesetzte Kohlensäure wird nach dem Passieren mehrerer Reinigungsapparate in einem Flemingschen Absorptionsapparat[2]) aufgefangen. Dieser ist in seinem unteren Teil mit Askarit[3]) gefüllt und in seinem oberen mit Dehydrit[4]). Mit Salzsäure erhält man ebenso gute Resultate wie mit Perchlorsäure. Nur muß zur Zurückhaltung der Säure ein mit Bimsstein und wasserfreiem Kupfersulfat beschicktes Absorptionsgefäß eingeschaltet werden; die Kohlensäure fängt man in einer mit 50%iger Kalilauge gefüllten Geißler-Röhre auf, die mit einer mit frischem Dehydrit gefüllten Schutzröhre zur Vermeidung eines Wasserverlustes versehen ist. Zersetzung mit Schwefelsäure ergibt zu niedrige Werte.

W. Fischbach.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **2**, 334 (1930). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **85**, 99 (1931). — [3]) Mit Natronlauge getränkter Asbest; vergl. diese Ztschrft. **76**, 52 (1929). — [4]) Magnesium-Perchlorat-Trihydrat; vergl. diese Ztschrft. **85**, 398 (1931).

Trithiocarbonat. Eine schon ältere Arbeit von J. G. Weeldenburg[1]) befaßt sich mit der Oxydation von Trithiocarbonat in alkalischer Lösung. Da schon in einer früheren Arbeit[2]) festgestellt worden ist, daß die gravimetrische Bestimmung des Schwefels in Trithiocarbonatlösung nach der Oxydation mit H_2O_2 in alkalischer Lösung Werte ergibt, die um 8—10% zu niedrig liegen, die titrimetrische Bestimmung dagegen um 2—3% zu hohe Werte liefert, sind zunächst die Faktoren variiert worden, die von Einfluß auf die Oxydation sind (Temperatur, Konzentration, Alkalität usw.). Diese Versuche waren ebenso wie die, an Stelle von Superoxyd Brom oder Permanganat zu benutzen, erfolglos. Auch die Bestimmung des bei der Oxydation gebildeten Natriumcarbonates war ohne Erfolg. Die bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd erhaltenen ungünstigen Werte werden dadurch bedingt, daß das Trithiocarbonat teilweise in Dithionsäure und Ameisensäure umgewandelt wird, und zwar im Molekularverhältnis 1:4. Einen günstigen Einfluß auf die Oxydation üben Nickelnitrat und Cuprichlorid aus, jedoch erhält man mit ersterem die besten Ergebnisse. Bei der gravimetrischen Bestimmung wird der Fehler auf 3% herabgedrückt und bei der titrimetrischen liegt der Fehler bei zwei Versuchen zwischen $-0{,}4\%$ und $+0{,}1\%$. Nähere Einzelheiten sind aus der Originalarbeit zu ersehen.

W. Fischbach.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

W. Dehio.

Tabak und Tabakrauch. Bei der Prüfung der verschiedenen Methoden zur Nicotinbestimmung in Tabakrauch konnten C. O. Jensen und D. E. Haley[3]) feststellen, daß dabei das im Rauch vorhandene Pyridin nicht störend wirkt, falls seine Konzentration 0,02% der Zigarettenrauchlösung nicht übersteigt, was gewöhnlich der Fall ist[4]). Jensen und Haley beschreiben auch eine Apparatur zum Verrauchen von Zigarren, Zigaretten und Pfeifen. Die von ihnen gemachte Feststellung, daß im Hauptrauchstrom feuchter Tabake weniger Nicotin gefunden wird als im Hauptrauchstrom trockener Tabake, ist auch in den von B. Pfyl[5]) seinerzeit vorgeschlagenen Gesichtspunkten zur Beurteilung der Analysenwerte bei Nicotinbestimmungen im Tabakrauch erwähnt worden.

Die von Jensen und Haley gemachte Beobachtung der Nicotinanreicherung im Zigarettenstummel erwähnt auch W. Preiß[6]) am Schluß seiner Arbeit über die Wirkung von Cellulosefiltereinlagen in Zigaretten.

---

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **49**, 1180 (1930). [2]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **47**, 496 (1928). [3]) Journ. Agr. Res. **51**, 267 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 670 (1936). [4]) Vergl. diese Ztschrft. **100**, 359 (1935). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **100**, 363 (1935). — [6]) Pharm. Zentralhalle **76**, 313 (1935).

Versuche über die Adsorption des Nicotins durch verschiedene Adsorptionsmittel haben auch J. Bodnár, vitez L. Nagy und T. Vecsey[1]) angestellt.

Die Ansicht von A. Wenusch[2]), daß alkalisierte Tabakrückstände beim Stehen nach der Wasserdampfdestillation kein Nicotin mehr abspalten, wird in einer sehr ausführlichen Arbeit von C. Pyriki[3]) widerlegt. Pyriki hat aus den gesammelten Fällungen mit Silicowolframsäure die Dipikrate hergestellt, gereinigt und sowohl ihre Schmelzpunkte ermittelt, als auch ihre Elementaranalyse ausgeführt, die die berechneten Werte ergab. Aus den Versuchen geht einwandfrei hervor, daß es sich dabei um Nicotin handelt, das aber im Lauf der Zeit in so geringen Mengen in Freiheit gesetzt wird, daß diese Mengen bei der Nicotinbestimmung in Tabaken keine Rolle spielen.

Bei seinen Untersuchungen über das Auftreten von Nicotin in Zigarettenrauch konnte C. Pyriki[4]) nachweisen, daß nicht alles Tabaknicotin in den Rauch übergeht. Je mehr die Zigarette verglimmt, um so weniger Nicotin geht in den Rauch über. Änderungen des Unterdrucks verschieben die Alkaloidverteilung, jedoch hat das schnellere oder langsamere Saugen keinen großen Einfluß auf den Nicotingehalt des Gesamtrauches. Vergleichende Versuche können aber nur mit den gleichen Verrauchungsmethoden ausgeführt werden. Bei Tabaken, die alkalischen Hauptstromrauch geben, ist die Zersetzung des Nicotins in der Glutzone geringer als bei Tabaken mit saurem Hauptstromrauch. Bei allen Versuchen wurde auch hier eine deutliche Nicotinanreicherung im Stummel festgestellt.

Zu der Frage der Anreicherung des Nicotins im Stummel setzt sich A. Wenusch[5]) zuerst mit C. Pyriki über die Berechnung der Anreicherung auseinander und bezieht sich dabei auch auf die oben besprochene Arbeit von W. Preiß, der die Menge des im Stummel zurückgehaltenen Nicotins auf die Menge des im abgerauchten Teil der Zigarette gewesenen Nicotins bezieht. Wenusch erklärt theoretisch die von ihm[6]) seinerzeit im Gegensatz zu Pyriki[7]) gemachte Feststellung, daß in den Stummeln von Zigaretten mit saurem Hauptstromrauch kein Nicotin angereichert wird, in der Weise, daß hier das Nicotin in hochdispersem Zustande gebunden vorliegt und daß daher ein so grobes Material Nicotinsalze von einem hohen Dispersitätsgrad auch glatt durchlassen muß.

Über das Nornicotin teilt A. Wenusch[8]) mit, daß er bei Rauchversuchen feststellen konnte, daß das Nornicotin in viel geringerem Maße, als das Nicotin in den Hauptstromrauch übergeht. Von den zwei von Wenusch hergestellten löslichen Dipikraten des Nornicotins schmolz das eine bei 217—218°, während das zweite bei 150° schwarz wurde, in

[1]) Pharm. Zentralhalle **76**, 657 (1935). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **104**, 57 (1936). — [3]) Pharm. Zentralhalle **77**, 114, 125 (1936). — [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **70**, 527 (1935). — [5]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **70**, 536 (1935). — [6]) Chem. Ztg. **58**, 207 (1934); vergl. diese Ztschrft. **104**, 57 (1936). — [7]) Vergl. diese Ztschrft. **104**, 58 (1936). — [8]) Pharm. Zentralhalle **77**, 141 (1936).

Tröpfchen sublimierte, im Apparat nach Kofler bei 192—194° schmolz und nach dem Alkalisieren nach Myosmin roch. Nach Oxydation von Nornicotin und Extrahieren des Reaktionsproduktes mit Chloroform läßt sich aus dem festen Rückstand der Chloroformextraktion, der stark nach Myosmin riecht, ein ebensolches Dipikrat wie das letztgenannte gewinnen. Wie Wenusch angibt, soll das d-Nornicotin nach den Untersuchungen von C. S. Hicks, F. Ch. Brücke und E. F. Hueber[1]) für Ratten 2,5mal toxischer sein als Nicotin. Wenusch hat das l-Nornicotin am präparierten Blutegelmuskel geprüft und fand dasselbe weniger toxisch als l-Nicotin.

W. Hämmerle und W. Weber[2]) schlagen zur Nicotinbestimmung in Tabaken seine Fällung im salzsauren Wasserdampfdestillat mit Silicowolframsäure vor, da diese Methode besonders für Einzelbestimmungen die geeignetste ist. Die von ihnen angegebene Arbeitsweise bietet nichts wesentlich Neues, doch sind die Versuche über die Löslichkeit des Nicotinsilicowolframats in den verschiedenen Waschflüssigkeiten von Interesse. Danach lösen sich:

in 10 *ccm* Wasser bei 18° . . . . . 0,0022 *g*
in 10 *ccm* Wasser bei 95° . . . . . 0,0050 *g*
in 10 *ccm* 96%igem Alkohol bei 18° . . . 0,0038 *g*
in 10 *ccm* absolutem Alkohol bei 18° . . 0,0020 *g*
in 10 *ccm* absolutem Äther bei 18° . . . 0,0001 *g*
in 10 *ccm* 1%iger Salzsäure bei 2° weniger als 0,0001 *g*.

Hämmerle und Weber bestätigen in der Arbeit ebenfalls das Auftreten von Nicotin in den Nachdestillaten von alkalisierten Tabaken; auch sie verwenden zur Alkalisierung des Tabaks Natronlauge an Stelle von Magnesiumoxyd.

Eine Methode zur Bestimmung der Citronensäure in Tabak gibt M. Pjatnitzkij[3]) an, indem er die Citronensäure als Pentabromaceton gravimetrisch bestimmt. Man verreibt 10 *g* Tabak und etwas Bimssteinpulver in einer Reibschale mit 10 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. Schwefelsäure + 8 Vol. Wasser) bis zur bröckeligen Konsistenz, gibt die Masse auf ein Stück Filtrierpapier und trocknet sie 12 Stunden bei 36—40°; danach extrahiert man die Masse in einer Hülse, deren oberes Ende man mit Watte verschließt, 40 Stunden im Soxhletapparat mit Äther. Nach beendigter Extraktion gibt man 30 *ccm* Wasser in den Kolben des Apparates, verjagt den Äther und bringt die wäßrige Extraktlösung quantitativ in einen 200 *ccm*-Meßkolben, kühlt ab, füllt zur Marke auf und filtriert. Vom Filtrat dampft man 50 *ccm* (anteilweise zu je 25 *ccm*) in einer Porzellanschale auf dem siedenden Wasserbad ein, erhitzt den harzigen Rest unter ständigem Umrühren noch 25 min vom Beginn der Verharzung an, bringt ihn quantitativ in ein 50 *ccm*-Kölbchen, füllt mit Wasser zur Marke auf und filtriert. 40 *ccm* des Filtrats (= 2 *g* Tabak) gibt man in ein Becherglas von 150—200 *ccm* und setzt 10 *ccm*

[1]) Arch. int. de Pharmacodynamie et de Therapie **51**, 3, 335 (1935).
[2]) Mitt. Lebensmitteluners. u. Hyg. **27**, 46 (1936). [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **70**, 511 (1935).

Schwefelsäure (1:1) sowie 3 *ccm* Kaliumbromidlösung (15 *g* KBr auf 40 *ccm* Wasser) zu, bedeckt die Mischung mit einem Uhrglas, gibt ein Glasstäbchen hinein und stellt das Becherglas in ein auf 49—50° erwärmtes Wasserbad. Nach erfolgter Durchwärmung (etwa 40 min) tropft man in die warme Mischung unter Umrühren 20 *ccm* 5%ige Permanganatlösung und kühlt dann — am besten auf 15° — ab, wobei man zeitweilig umrührt. Hierauf klärt man die Flüssigkeit durch Zugabe einer frisch bereiteten und filtrierten Ferrosulfatlösung und läßt alles bis zum nächsten Tage stehen. Sollte der Niederschlag von Pentabromaceton nicht fest geworden sein und auch durch Reiben an den Glaswandungen oder durch Umrühren nicht fest werden, so stellt man das Becherglas auf 10—15 min in eine Mischung von Eis und Kochsalz. Den fest gewordenen Niederschlag sammelt man auf einem bei 35° im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrockneten und gewogenen Filter von etwa 5 *cm* ⌀, spült die im Becherglas verbliebenen Reste mit schwefelsäurehaltigem Wasser ebenfalls auf das Filter und wäscht das gesammelte Pentabromaceton mit Wasser schwefelsäurefrei. Filter + Niederschlag trocknet man im Vakuumexsiccator bei 30—36° über Schwefelsäure und wägt. Die Berechnung auf wasserfreie Citronensäure (a *mg*) geschieht aus dem Gewicht des Pentabromacetons (b *mg*) nach der Formel $a = b \cdot 0{,}424 + 7$.

Mit dieser Arbeitsweise hat Pjatnitzkij nach den mitgeteilten Tabellen gute Resultate erhalten, wobei höhere Werte erzielt wurden als bei der Fällung der Citronensäure als Bariumsalz. Auch die Versuche, bei denen bestimmte Mengen Citronensäure den Tabaken zugefügt wurden, ergaben gute Werte. Der Zusatz von 3 *ccm* Kaliumbromidlösung ist für Gehalte von nicht über 250—275 *mg* Citronensäure genügend, bei höheren Mengen als 275 *mg* gab jedoch ein Zusatz der doppelten Menge Kaliumbromidlösung und der 1½fachen Menge Permanganatlösung keine befriedigenden Werte. Wie die Versuche zeigten, wird die Citronensäure durch die angewendete Schwefelsäure nicht zerstört.

A. I. Kotnitzky und S. W. Bogatirtschuk[1]) geben eine Abänderung obiger Methode, die hauptsächlich in der Herstellung des Tabakextraktes besteht. Dazu gibt man 10 *g* Tabakpulver in einen Meßcylinder mit eingeschliffenem Stopfen, fügt 15 *ccm* verdünnte Schwefelsäure (1:8) zu, füllt mit Wasser auf 200 *ccm* auf und schüttelt 2 Stunden lang. 50 *ccm* des Auszuges versetzt man danach unter Umrühren mit 10 *ccm* 0,1 n-Ferrocyankaliumlösung und darauf langsam mit 20 *ccm* 0,1 n-Kupferacetatlösung und filtriert. 40 *ccm* des Filtrats werden weiter wie Pjatnitzkij vorschreibt verarbeitet; das gefällte Pentabromaceton wird entweder gravimetrisch oder maßanalytisch bestimmt. In letzterem Fall gibt man den gut ausgewaschenen Niederschlag nebst Filter in einen 300 *ccm*-Kolben, übergießt ihn mit 20 *ccm* Alkohol und 20 *ccm* 10%iger Lauge und kocht die Mischung 1 Stunde am Rückfluß-

[1]) Ukrain. chem. Journal (russ.) **9**, 317 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3453 (1935).

kühler. Nach dem Abkühlen säuert man zuerst mit Salpetersäure an und titriert dann das Brom nach Volhard. Der Gehalt an Citronensäure wird mit Hilfe eines empirischen Faktors von 1,05 berechnet.

W. Dehio.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

K. Fresenius.

Über die Unterscheidung von Chrom- und Zinkgrün hat Ferd. A. Richter[1]) berichtet. Nach kurzer Klasseneinteilung und Kennzeichnung der im Handel vorkommenden grünen Farben und Farbgemische bespricht der Verfasser die in Frage kommenden Grünfarben aus Eisencyanblau, Bleichromat und Zinkchromat und ihre Unterscheidung auf Grund ihres Verhaltens zu Essigsäure. Sämtliche Bleichromate sind unlöslich in Essigsäure, während sich Zinkgelb (basisches Zinkchromat) leicht und völlig darin löst. Auch Eisencyanblau und die gebräuchlichen Substrate für Chrom- und Zinkgrün (Schwerspat) sind unlöslich in Essigsäure. Aus obigem Gemisch wird also das Zinkgelb herausgelöst; es entsteht dabei eine gelbe Chromatlösung und ein blauer Eisencyanblau-Absatz, so daß die Lösung abgegossen und das Chromat mit Bleinitrat nachgewiesen und dadurch von etwa anwesenden Teerfarben unterschieden werden kann. Bleibt jedoch das Grün selbst beim Erwärmen mit Essigsäure unverändert und die über der abgesetzten Farbe stehende Flüssigkeit farblos, so liegt Chromgrün vor. Um Chromoxyd- oder Chromhydroxydgrünfarbe nachweisen zu können, muß man die Farbe mit verdünnter Natronlauge erwärmen. Bleibt sie dabei unverändert, so liegt eine Chromoxydgrünfarbe vor, wird sie unter Bildung eines braunen Rückstandes zerlegt, so handelt es sich um ein Chromgrün. Essigsäure wirkt auf Permanent- oder Viktoriagrün — Mischfarben aus Chromoxydgrün und Zinkgelb — derart, daß ein unlöslicher grüner Rückstand von Chromoxydhydrat und dem Substrat — meist Schwerspat — bleibt und darüber die gelbe Lösung des zerlegten Zinkchromats steht. Viktoriagelb ist übrigens schon durch seinen relativ hohen Preis als solches vor dem billigeren Zinkgrün gekennzeichnet. Zinkgrünersatzfarben werden aus Mischungen von Eisencyanblau und Hansagelb hergestellt. Solche Farben sind in Essigsäure völlig unlöslich. Das Hansagelb kann durch seine Löslichkeit beim Erwärmen mit Amylacetat nachgewiesen werden; das Eisencyanblau bleibt dabei als blaues Pulver ungelöst. Die Lösung wird gelb und gibt mit Bleinitrat keinen Niederschlag zum Unterschied von den Zinkgrünen. Zinkgrün wird durch die Löslichkeit des Zinkgelbes in heißem Wasser gekennzeichnet; der schwefelgelbe Heißwasserauszug gibt mit Bleinitrat einen gelben Bleichromatniederschlag. Zur Erkennung der vielfach beigemischten Substrate dienen folgende Angaben: Beim Erwärmen mit Salzsäure verrät Schwefelwasserstoff auch Lithoponezusatz; andere Schwefelverbindungen, wie Cadmiumgelb und auch Ultra-

[1]) Farbe u. Lack 1934, S. 76, 88.

marin kommen wegen des Preises kaum in Frage. Aufbrausen mit Salzsäure kennzeichnet Kreide oder Calcit; Leichtspat-Gips löst sich in Salzsäure, scheidet sich aber bei Zusatz von überschüssigem Alkohol beim Stehen wolkenartig aus. Schwerspat ist in Säuren unlöslich und ist in bekannter Weise nachzuweisen. Die angegebenen Vorschriften genügen für die Praxis des Betriebslaboratoriums, der Musterstube des Händlers oder der Werkstatt des Malers, für die sie bestimmt sind.

K. Fresenius.

Über die Bewertung der Rostschutzproben nach der Quellzahl teilen H. Wagner und E. Pabst[1]) folgendes mit: Die Quellprobe ist die Ermittlung der Wasseraufnahme eines Farbenfilms bei Wasserlagerung nach etwa 14tägiger Trocknung im Licht. Es wird in ausführlichen Erörterungen gezeigt, daß die Quellzahl an sich kein Maß für Rostschutzfarben sein kann, da das bei der Quellung aufgenommene Wasser auf das darunterliegende Metall je nach der Natur des Anstrichs (sowohl des Farbkörpers als des Farbträgers) zerstörend oder schützend wirken kann; es ist aber verständlich, daß mehr als die Quellung des Films der Wechsel von Wasseraufnahme und Wasserabgabe, der Bewegungen im Film hervorruft, es ist, der bei gleichzeitig nachlassender Elastizität den Film allmählich zerstört, sei es unter Bildung von Blasen oder von Rissen. Man hat diesen Tatsachen praktisch schon Rechnung getragen, indem man den sehr niedrig quellbaren Mennigefilm zunächst auftrug, der als ein ausgesprochen antikorrosiver Grundanstrich anzusprechen ist; auf diesen wird erst der mechanisch schützende Deckanstrich aufgetragen. Die Verfasser gehen nun nicht von der wirklichen Quellung aus, sondern von einem Quellfaktor, der besagt, um wieviel das Pigmentbindemittelsystem als Film mehr oder weniger quillt, als die in ihm enthaltene Ölmenge. Mit Ausnahme seifenbildender Pigmente steigt im allgemeinen die Quellung mit steigendem Ölgehalt. Es ist also das Öl, das quillt, und meist steigt bei chemisch identischen Pigmenten verschiedener Dispersität die Quellung mit zunehmender Kornfeinheit, also mit zunehmendem Ölbedarf. Doch gilt dies nicht für alle Pigmente aus mechanischen, chemischen und besonders kolloidchemischen Ursachen. Aus den vielen, in Tabellen und Schaulinien erläuterten Versuchen, die die Beziehungen zwischen Quellfaktor, Unterrostungsgrad, Haftfähigkeitsgrad, Blasenbildungsgrad und U. R. Evans[2]) Anstrich-Ritz-Rostprobe dartun sollen, geht hervor, daß die Quellprobe als Maß der spezifischen Rostschutzwirkung eines Pigments abzulehnen ist, daß sie aber über die Widerstandsfähigkeit eines Films und damit über die mechanische Filmbeeinflussung durch ein bestimmtes Pigment eindeutige, klare Auskunft gibt und so die Beurteilung als mechanische Rostschutzfarbe ermöglicht, wenn dabei gleichzeitig Haftfähigkeit und Unterrostungsgrad ermittelt werden, was am besten an Aufstrichen auf Eisenblech geschieht. Nach Besprechung einiger Spezialfälle fassen die Verfasser ihre Ergebnisse wie folgt zusammen: 1. Es soll an Stelle der effektiven Quellung in % für Vergleiche

[1]) Farbenzeitung **40**, 789, 811 (1935). — [2]) Oil Col. Trade Journ. **76**, 1513 (1929); Farbenztg. **35**, 1104 (1929); **39**, 552 (1934).

der Quellfaktor zugrunde gelegt werden, also die Zahl, die angibt, wie viel mal mehr oder weniger der Film quillt, als die in ihm enthaltene Ölmenge. 2. Zwischen Haftfähigkeit und Unterrostung besteht eine direkte Beziehung. 3. Zwischen Haftfähigkeit und Unterrostung einerseits und Quellzahl, bezw. Quellfaktor andererseits besteht eine direkte Beziehung nur bei mechanischen Rostschutzfarben, d. h. solchen, deren Wirkung auf Bildung einer undurchlässigen Schicht beruht. 4. Bleiseifenbildung bedingt die niedrigsten Quellwerte, Unterrostungswerte und die höchsten Haftfähigkeitswerte. 5. Bei elektrochemischen Rostschutzfarben läßt die Quellung keinerlei Schluß auf die rostschützende Wirkung zu; Anstriche mit relativ hoher Quellzahl können doch vorzügliche Rostschutzgrundfarben sein (z. B. Eisenoxyd-Zinkweißmischungen, Chromatdoppelsalze mit löslichen Komponenten). 6. Für Rostschutzgrundfarben ist die elektrochemische, für Rostschutzdeckfarben die mechanische Schutzwirkung maßgebend; die Quellzahl sollte also für letztere unbedingt ermittelt werden, für erstere führt ihre Ermittlung leicht zu Trugschlüssen. 7. Die Evanssche Rostprobe (Anstrichritzung und Betupfen der geritzten Stelle mit Salzlösung) ergibt Werte, die dem Unterrostungsgrad direkt und dem Haftfähigkeitsgrad umgekehrt proportional sind; sie ist wertvoll bei der Bewertung von Anstrichstoffen. 8. Der Quellfaktor neutraler und basischer, nicht seifenbildender, von löslichen Komponenten freier Bleichromate liegt zwischen 0,2 und 0,4, entsprechend einer effektiven Quellung von etwa 15—20% innerhalb 100 Tagen. 9. Durch Einführung seifenbildender Gruppen kann der Quellfaktor von Bleichromaten bis auf 0,15 erniedrigt werden, womit ein Nachlassen der Unterrostung und eine Erhöhung der Haftfestigkeit Hand in Hand geht. 10. Durch Einführung löslicher Chromatkomponenten in Bleichromate kann der Unterrostungsgrad wesentlich erniedrigt, die Haftfähigkeit wesentlich erhöht werden, doch ist dies mit einer wesentlichen Erhöhung der Quellfähigkeit verbunden. K. Fresenius.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

E. Schubert. W. Dehio.

Über die Analyse des Calciumglycerophosphates teilt E. Delvaux[1]) folgende Methode mit, die den bisherigen Verfahren vorzuziehen ist: 1 *g* Substanz wird bei 130° bis zum konstanten Gewicht getrocknet und dann verascht. Nach dem Erkalten befeuchtet man den noch schwarzen Rückstand mit gesättigter Kaliumnitratlösung, trocknet wieder und glüht. Der nun weiße Rückstand wird mit konz. Salpetersäure und Wasser ¼ Stde. gekocht, abfiltriert und gewaschen. Das Filtrat wird nach dem Erkalten mit Wasser auf 100 *ccm* aufgefüllt. Zur Calciumbestimmung werden 25 *ccm* des Filtrates mit verdünnter Ammoniaklösung gegen Methylrot neutralisiert; dann setzt man 30 *ccm* 2 n-Essigsäure und 1 *g* Natriumacetat zu, läßt zu der siedenden Flüssigkeit etwa

[1]) Journ. Pharm. Belg. **17**, 167, 183 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3445 (1935).

n-Ammoniumoxalatlösung zutropfen und filtriert nach ¼ Stde. ab. Der Niederschlag wird mit 1%iger Ammoniumoxalatlösung und Wasser gewaschen und auf dem Filter mit wenig 20%iger Schwefelsäure behandelt. Darauf wird das Filter mit viel Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird bei 90° mit 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung titriert. 1 *ccm* 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung entspricht 0,0020 *g* Calcium. Durch die Veraschung wird verhindert, daß durch organische Zusätze, wie Citronensäure, welche die Löslichkeit erhöhen, Irrtümer entstehen. Zur Bestimmung des Phosphorsäuregehaltes verfährt man am besten nach Fr. Hundeshagen[1]) oder nach A. Neumann[2]). Zur Bestimmung des Gehaltes an Monoester werden 0,5 *g* Salz mit 0,1 n-Säure gegen Dimethylgelb titriert. 1 *ccm* 0,1 n-Salzsäure entspricht 0,210 *g* wasserfreiem Salz. Aus der Abweichung vom Ergebnis der obigen Bestimmungen kann bei Abwesenheit von Phosphat und Citronensäure auf den Reinheitsgrad geschlossen werden.

E. Schubert.

Über die offizielle Reaktion auf Carbonat in Natrium- und Kaliumbicarbonat berichtet G. H. Moore[3]). Bei der Prüfung von Natriumbicarbonat auf Natriumcarbonat fordert die B. P. 1932, daß die Reaktion der 1%igen wäßrigen Lösung einen p_H-Wert von 8,6 (Thymolblau) nicht überschreitet. Nach dieser Vorschrift können nur Natriumcarbonatmengen nachgewiesen werden, die mehr als 3,5%, bezogen auf Natriumbicarbonat, betragen. Man erhält nun den gleichen Farbumschlag, wenn man eine wäßrige Lösung prüft, die neben 1 *g* Natriumbicarbonat mehr als 24 *ccm* 0,01 n-Natronlauge in 100 *ccm* enthält. Eine Lösung von 1 *g* Natriumbicarbonat und 24 *ccm* 0,01 n-Natronlauge, mit Wasser auf 100 *ccm* ergänzt, muß daher schon bei geringstem Gehalt an Natriumcarbonat den einem p_H-Wert von 8,6 entsprechenden Farbumschlag geben, was auch diesbezügliche Versuche bestätigt haben. Es wurde festgestellt, daß bereits 0,3% Natriumbicarbonat auf diese Weise ermittelt werden können. Für die Ausführung der Prüfung mit derartiger Empfindlichkeit wird folgende Vorschrift mitgeteilt: Man löst 1 *g* Natriumbicarbonat in etwa 50 *ccm* frisch gekochtem und abgekühltem Wasser, fügt 24 *ccm* 0,01 n-Natronlauge zu und füllt mit Wasser wie vorher auf 100 *ccm* auf; der p_H-Wert darf nicht größer sein als 8,6 (Thymolblaulösung als Indikator).

Zu diesem Verfahren bemerkt C. Morton[4]), daß die Verwendung einer wenig haltbaren Standardlösung durch folgende Methode vermieden werden kann: 1 *g* Natriumbicarbonat wird in einem Neßlerglas in frisch gekochtem und wieder erkaltetem Wasser ohne Schütteln gelöst; zu der Lösung gibt man genau 10 *ccm* 0,01%ige Phenolphthaleinlösung und ergänzt mit Wasser auf 100 *ccm*. Hierauf wird nach Neßler mit einer Mischung von 5—10 *ccm* 0,1 n-Natronlauge, 0,3 *ccm* Phenolphthalein-

[1]) Chem. Ztg. **18**, 506 (1894). — [2]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **37**, 115 (1903); **43**, 32 (1904); vergl. diese Ztschrft. **49**, 2 (1910). — [3]) Pharm. Journ. Pharmacist **129** ([4] 75), 497 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 980 (1933). — [4]) Pharm. Journ. Pharmacist **130** ([4] 76), 3 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 1979 (1933).

lösung gegen einen weißen Hintergrund verglichen, nachdem man mit Wasser auf 100 *ccm* ergänzt hat. Ist die Färbung der zu prüfenden Lösung tiefer als die der Vergleichslösung, so ist der p_H-Wert der ersteren größer als 8,6. Phenolphthalein zeigt nach diesem Verfahren bereits einen p_H-Wert von 8,63 an, während das von G. H. Moore vorgeschlagene Thymolblau erst p_H 8,7 erkennen läßt. Nach einem vom Verfasser durchgeführten Verfahren ergibt sich, daß die offizielle Reinheitsprüfung des Natriumbicarbonats einem zulässigen Natriumcarbonatgehalt von 2 bis 2,05% entspricht. E. Schubert.

In einem Beitrag zur quantitativen Analyse der essigsauren Tonerde bespricht C. Rohmann[1]) die Bestimmung des Aluminiums, der Essigsäure und der stets vorkommenden Verunreinigungen durch Calcium und Schwefelsäure. Das Aluminium wurde nach der von R. Berg[2]), sowie von Fr. L. Hahn und K. Vieweg[3]) für eine große Zahl von Metallen ausgearbeiteten Oxinmethode bestimmt. Bei der maßanalytischen Bestimmung wird das im Niederschlag enthaltene o-Oxychinolin durch Brom in ein Dibromsubstitutionsprodukt übergeführt. Da ein Mol Aluminium drei Mole Oxin bindet und jedes Mol Oxin 2 Br_2 benötigt, so entspricht ein Äquivalent Br einem $Al/_{12}$, wodurch die hohe Genauigkeit der Methode, die dem Ammoniak-Fällungsverfahren überlegen ist, verständlich wird. Die Fällung des Aluminiums mit Oxin wurde in Anlehnung an H. Matthes und P. Schütz[4]) in der Kälte vorgenommen; der Zusatz von Natriumacetat, bezw. Natriumacetatlösung, erfolgte jedoch erst nach Zugabe der essigsauren Oxinlösung, um die Bildung von basischen Salzen zu vermeiden. Hierauf wurde auf dem Wasserbad bis zum Zusammenballen des Niederschlags erwärmt. Nach dem Erkalten filtrierte man durch ein quantitatives Filter, wusch mit wenig warmem Wasser nach und übergoß das Filter mit Inhalt in einem Becherglas mit heißer, etwa 15%iger Salzsäure, worauf in der üblichen Weise titriert wurde. Zur Ermittlung des Calciumgehaltes wird das Calcium am besten als Oxalat gefällt und oxydimetrisch bestimmt. Zur Verhinderung einer Aluminiumfällung bei ammoniakalischer Reaktion wurde auf 10 *ccm* der Lösung von essigsaurer Tonerde etwa 1 *g* Weinsäure zugesetzt, dann nach Zugabe von etwas Ammoniumchlorid zur Absättigung der Weinsäure schwach ammoniakalisch gemacht und in der Siedehitze mit Ammoniumoxalat gefällt. Nach mindestens 6stündigem Stehen wurde filtriert, der ausgewaschene Niederschlag mit Filter im Becherglas mit heißer verdünnter Schwefelsäure übergossen und nach Zugabe von etwas Manganosulfat mit 0,1 n-Permanganatlösung titriert. Die Essigsäure wurde durch Zusatz von überschüssiger Phosphorsäure (5 *ccm* einer 85%igen Säure) in Freiheit gesetzt, mit Wasserdampf überdestilliert und in 0,5 n-, bezw. n-Natronlauge aufgefangen. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt, bis die übergehende Flüssigkeit in der schon austitrierten Hauptfraktion

[1]) Pharm. Zentralhalle **74**, 393 (1933). — [2]) Diese Ztschrft. **71**, 369 (1927). — [3]) Diese Ztschrft. **71**, 122 (1927). — [4]) Pharm. Ztg. **73**, 353 (1928).

keinen Indikatorumschlag mehr hervorrief. Zur Analyse auf Essigsäure wurden 5 *ccm* der Lösung von essigsaurer Tonerde verwendet. Zur Bestimmung der Schwefelsäure wurde zunächst das Aluminium nach dem von R. Fricke und K. Meyring[1]) angegebenen Verfahren entfernt. Das durch Einleiten von Kohlendioxyd ausgefällte Aluminiumhydroxyd wurde 2mal unter jeweiligem Zusatz von etwas Ammoniumchlorid dekantiert; die Waschwässer wurden unter Zugabe von Salzsäure stark eingeengt, um den größten Teil der Essigsäure zu entfernen. Nach dem Verdünnen wurde in Siedehitze mit Bariumchlorid gefällt.

E. Schubert.

In einem Beitrag zur Gehaltsbestimmung von Liquor Aluminii acetico-tartarici DAB VI kritisiert R. Holdermann[2]) das im Arzneibuch vorgeschriebene Verfahren, das primitiv ist und infolge Essigsäureverlustes unrichtige Werte liefert. Er empfiehlt, das Aluminium mit einer essigsauren alkaliacetathaltigen Oxychinolinlösung als Aluminiumoxychinolat zu fällen und zu wägen. Die erforderliche Oxychinolinlösung wird bereitet, indem man 4 *g* Oxychinolin in 8—10 *ccm* Essigsäure löst, dann mit 70 *ccm* warmem Wasser verdünnt, die Lösung mit Ammoniaklösung tropfenweise bis zur Trübung versetzt, ihr Volumen auf 100 *ccm* ergänzt und sie nach dem Erkalten filtriert. Diese Lösung ist unbegrenzt haltbar. Zur Gehaltsbestimmung wird 1 *g* Aluminiumacetotartratlösung mit 1 *ccm* Essigsäure und etwa 100 *ccm* Wasser versetzt und die Mischung auf 60—65° erwärmt. Hierauf wird so lange Oxychinolinlösung zugefügt, bis ein Überschuß vorhanden ist, was an der gelben Farbe der über dem sich bildenden Niederschlag stehenden Flüssigkeit zu erkennen ist. Nun wird zum Sieden erhitzt und eine Lösung von 3—5 *g* Natriumacetat in 15 *g* Wasser zugesetzt. Nach 2—3 min langem Kochen wird durch ein gewogenes Papierfilter oder durch einen Goochtiegel (auch Glasfiltertiegel) oder durch Watte filtriert. Das Filtrat muß gelb sein. Der Niederschlag wird mit heißem, dann mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft. Dann wird bei 105° C getrocknet und nach dem Erkalten gewogen. Der Aluminiumgehalt wird aus der Formel des Aluminiumoxychinolats $Al(C_9H_6ON)_3$ (Mol.-Gew. 459,17) berechnet. In analoger Weise kann auch der Aluminiumgehalt in Liquor Aluminii acetici DAB VI bestimmt werden.

E. Schubert.

Ferrum reductum und Ferrum pulveratum. In einem Beitrag zur Prüfung von Ferrum reductum DAB VI, bezw. zur Unterscheidung desselben von Ferrum pulveratum DAB VI bespricht M. Siegert[3]) die Unzulänglichkeit der im DAB VI und im Kommentar zum DAB VI angegebenen Vorschriften. Als geeignet werden folgende Verfahren empfohlen: 5 *g* des zu untersuchenden Eisens werden in einem Schüttelcylinder mit 100 *ccm* Wasser durchgeschüttelt, worauf man die Probe bei Zimmertemperatur und Tageslicht sich selbst überläßt. Nach

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **188**, 127 (1930); vergl. diese Ztschrft. **83**, 297 (1931). — [2]) Pharm. Ztg. **75**, 1331 (1930). — [3]) Pharm. Ztg. **76**, 624 (1931).

24 oder noch besser nach 48 Stunden ist bei gepulvertem Eisen bereits eine deutliche Reaktion eingetreten: an den Wänden des Schüttelcylinders haftet eine schmutzigbraune Schicht, Zersetzungsprodukte schwimmen auf und in der Flüssigkeit und vom Boden des Cylinders steigen bei leichter Erschütterung desselben reichlich Gasblasen auf. Bei reduziertem Eisen dagegen zeigt sich dieses Verhalten mit Ausnahme der Entwicklung von Gasblasen nicht. Die Erscheinungen, die beim Schütteln von Ferrum pulveratum mit Wasser auftreten, werden wahrscheinlich durch Verunreinigungen des gewöhnlichen Eisens hervorgerufen. während sie bei Ferrum reductum infolge der größeren Reinheit dieses Präparates fehlen. Eine weitere Unterscheidungsmöglichkeit für die beiden Eisensorten gibt die mikroskopische Untersuchung. Das gepulverte Eisen besitzt Metallglanz, die Pulverteilchen zeigen scharf abgegrenzte und eckige Bruchkanten mit teilweise noch deutlich erkennbarer Riffelung; häufig finden sich auch spirale Teilchen. Ferrum reductum erscheint dagegen matt und glanzlos; es fehlen die scharfen Kanten und das Pulver weist eine größere Feinheit und Gleichmäßigkeit der Teilchen auf. Eine dritte Unterscheidungsmöglichkeit beruht auf den Erscheinungen beim Verglimmen an der Luft, wobei gepulvertes Eisen in rein schwarzen Hammerschlag übergeht, während das reaktionsfähigere reduzierte Eisen unter diesen Bedingungen zwar auch Hammerschlag gibt, jedoch überzogen von einer dünnen, gut wahrnehmbaren Schicht von rotem Ferrioxyd. Zur Ausführung der Probe läßt man etwa 3 *g* des zu untersuchenden Eisens von einem Schenkel eines Hufeisenmagneten anziehen, bringt das Ende des Schenkels bis zum Aufglimmen mit einer Sparflamme in Berührung, worauf sich das Verglimmen mehr oder weniger schnell durch die ganze Masse fortsetzt. In Zweifelsfällen benutzt man für die Beobachtung nach dem Erkalten eine Lupe.

Zur Kupferbestimmung in Ferrum reductum und pulveratum teilt P. Karsten[1]) folgende Verfahren mit, wobei das erstere zwar leichter und rascher ausführbar ist, aber auch etwas geringere Kupferwerte liefert: Man löst 1 *g* Eisen in 10 *ccm* verdünnter Salzsäure und 5 *ccm* Salpetersäure bei Siedetemperatur, filtriert in einen Scheidetrichter, wäscht nach, gießt eine Lösung von 5 oder 10 *g* Citronensäure in möglichst wenig Wasser durch das Filter und wäscht aus. Das Filtrat wird mit konz. Ammoniaklösung alkalisch gemacht und mit Wasser auf etwa 70 *ccm* gebracht. Nach dem Erkalten fügt man 10 *ccm* einer 0,1%igen wäßrigen Diäthyldithiocarbamatlösung hinzu, schüttelt 5mal mit 2,5 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff aus, filtriert die Tetrachlorkohlenstofflösung durch trockene Watte, wäscht mit einigen *ccm* Tetrachlorkohlenstoff nach und verdampft den Tetrachlorkohlenstoff. Der Rückstand wird mit einigen Tropfen konz. Salpetersäure und 0,5 *ccm* Schwefelsäure bis zur Entfärbung erhitzt: in der Flüssigkeit werden im Colorimeterglas (50 *ccm*) 0,5 *g* Natriumpyrophosphat gelöst: hierauf werden 3 *ccm* konz. Ammoniakflüssigkeit und 1 *ccm* einer Lösung von arabischem Gummi zugesetzt.

[1]) Pharm. Weekbl. **70**, 914 (1933).

Zu dieser Mischung, sowie zu einer Blindprobe fügt man je 5 *ccm* der obigen Kupfer-Reagenslösung und titriert die Blindprobe mit einer Kupferlösung, die 0,01 *mg* Cu je *ccm* enthält, auf gleiche Farbe. Bei Eisenpulver füllt man die aus dem Tetrachlorkohlenstoffauszug erhaltene Flüssigkeit nach dem Entfärben mit Wasser auf 100 *ccm* auf und verwendet davon 5 *ccm*, sowie nur 0,5 *ccm* 10%ige Ammoniaklösung für die colorimetrische Bestimmung.

Nach dem zweiten Verfahren löst man 1 *g* Eisenpulver in 20 *ccm* Salzsäure und 2 *ccm* Salpetersäure bei Siedehitze, filtriert nach dem Erkalten in einen Perforator, wäscht mit Salzsäure nach, perforiert mit Äther bis der Perforatorinhalt so gut wie farblos ist, dampft diesen zur Trockne ein und verfährt weiter wie bei der ersten Bestimmung nach dem Verdampfen des Tetrachlorkohlenstoffes. E. Schubert.

Über eine schnelle jodometrische Bestimmung des Kaliumjodides in der offiziellen Jodtinktur berichtet J. Golse[1]). In einen Kolben von 250 *ccm* Inhalt werden 5 *g* (= p *g*) Jodtinktur eingewogen und mit 50 *ccm* Wasser verdünnt; hierauf titriert man mit 0,1 n-Thiosulfatlösung, wobei man gegen Ende der Titration Stärkelösung zusetzt; es werden n *ccm* verbraucht. Die titrierte Flüssigkeit wird mit Kaliumjodat versetzt und mit 0,1 n-Thiosulfatlösung weiter titriert; hierbei werden n′ *ccm* verbraucht. Zu einer neuen, gleich großen Einwage werden 50 *ccm* Wasser, 10 *ccm* einer wäßrigen 2%igen Kaliumjodatlösung und 2 *ccm* verdünnte Schwefelsäure (1:10) hinzugefügt; nach dem Mischen setzt man 10 *ccm* 20%iger Kaliumbicarbonatlösung zu und titriert wie oben; es werden N *ccm* verbraucht.

$$\text{Berechnung: Gehalt der Tinktur an freiem Jod} = 1{,}27 \cdot \frac{n}{p} \cdot g,$$

$$\text{Gehalt an Jodwasserstoff (Zersetzungsprodukt)} = 1{,}27 \cdot \frac{n'}{p} \cdot g,$$

$$\text{Gehalt an Jodkalium} = 1{,}3833 \cdot \frac{N - (n + n') - \frac{n'}{5}}{p} \cdot g.$$

E. Schubert.

Zur Xanthinreaktion nach Weydel hat G. Denigès[2]) eine kritische Untersuchung herausgegeben, in der einige Abänderungen zur Unterscheidung der einzelnen Gruppen vorgeschlagen werden.

Das Chlorwasser ersetzt Denigès durch Bromwasser und neben Ammoniak werden Zink-, Mercuri- und Silberacetat in essigsaurer Lösung angewendet. Man trocknet so viel Tropfen der mit etwas Salzsäure hergestellten Lösung als etwa 2,5 *mg* fester Substanz entsprechen nach Zugabe von 0,5 *ccm* frisch bereitetem Bromwasser auf dem Wasserbad, löst den orangeroten Rückstand in 12—30 *ccm* Wasser und verteilt diese

[1]) Bull. Trav. Soc. Pharm. Bordeaux **74**, 18 (1936). — [2]) Bull. Trav. Soc. Pharm. Bordeaux **72**, 345 (1934).

Lösung zu gleichen Teilen in 6 Reagensgläser. Jedes Reagensglas versetzt man der Reihe nach mit 1—2 Tropfen Natronlauge, Ammoniak, Zinkacetatlösung[1]), Mercuriacetatlösung[2]) und 3%iger Silberacetatlösung, während das sechste Glas zur Kontrolle zurückbleibt.

Die anfänglich rotviolette Lösung wird durch Natronlauge sofort (in 4—5 Sek.) entfärbt bei Coffein und Theophyllin, nach 45—50 min bei Theobromin. Mit Ammoniak tritt bei Coffein und Theophyllin eine langsame Entfärbung ein, die nach 15—20 min vollständig ist. Theobromin verhält sich ebenso wie gegen Natronlauge. Mit Zinkacetat tritt eine Gelbfärbung ein bei Coffein, Theophyllin, Theobromin, Xanthin und Guanin. Durch Quecksilberacetat werden Lösungen von Coffein und Theophyllin beständig granatrot gefärbt, während sich bei Theobromin nach 24 Stunden unter der fast farblosen Lösung ein pfirsichblütenfarbiger Niederschlag absetzt. Silberacetat färbt die Lösungen von Coffein, Theophyllin und Theobromin violett mit leichter Trübung der Flüssigkeit, und im Verlauf einiger Stunden bildet sich ein violetter Niederschlag, ohne daß sich die Flüssigkeit völlig entfärbt. Xanthin und Guanin geben mit Mercuri- und Silber-Ion eine violette Färbung, die mit Silber-Ion schärfer ausgeprägt ist; bei Mercuri-Ion bildet sich dann allmählich ein lebhaft rosa, bei Silber-Ion ein violetter Niederschlag, wobei sich die Flüssigkeit entfärbt.

Die genannten Reaktionen lassen sich auch durch Tüpfelung direkt auf dem Verdampfungsrückstand ausführen, indem man zuerst etwas Wasser zugibt.

Denigès führt das verschiedene Verhalten der einzelnen Methylxanthine auf die Stellung und Verteilung der Methylgruppen zurück.
W. Dehio.

Zur Bestimmung von Phthalsäurediäthylester in ätherischen Ölen und flüssigen Extrakten haben H. Walbaum und A. Rosenthal[3]) die Unlöslichkeit des Kaliumphthalats in Alkohol vorgeschlagen. Sie verseifen mit alkoholischer 0,5 n-Kalilauge, sammeln den Niederschlag nach dem Abkühlen, trocknen ihn bei 110° und multiplizieren das Gewicht des getrockneten Niederschlags mit dem Faktor 0,917. Bei der Nachprüfung dieser Methode fand S. Sabetay[4]), daß eine Anzahl von Estern (Benzoate, Cinnamate, Anthranilate), von Phenolen (wie Eugenol und Thymol), sowie von Lactonen, z. B. Cumarin und auch Oxalsäureäthyl- und -butylester, bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge in Alkohol unlösliche Verbindungen bilden. Nach den Versuchen Sabetays müssen genaue Bedingungen für die Ausführung der Bestimmung ausgearbeitet werden, damit Fehlerquellen vermieden werden. Bei diesen Bedingungen müßten besonders die Stärke des Alkohols, die anzuwendende Menge der

[1]) Zu 100 *ccm* 5%iger wäßriger Zinkacetatlösung werden 2 *ccm* Eisessig zugegeben oder 3 *g* ZnO, in 6 *ccm* Essigsäure gelöst und mit Wasser zu 100 *ccm* aufgefüllt. — [2]) 100 *ccm* 5%iger wäßriger Mercuriacetatlösung + 2 *ccm* Eisessig. — [3]) Schimmels Berichte, Jubiläumsausgabe 1929, S. 195. — [4]) Ann. falsific. **28**, 100 (1935).

alkoholischen Kalilauge sowie die erforderliche Menge des Waschalkohols berücksichtigt werden.

In einer Tabelle gibt Sabetay die verschiedenen Krystallformen einzelner Ester an, die sich bei der alkoholischen Verseifung bilden. W. Dehio.

Die Färbung von Holzstoff durch lösliche Benzidinsalze ist nach M. Wagenaar[1]) noch nicht in ihren Ursachen geklärt. Nach Wagenaars Ausführungen geben Benzidinsalze mit Furfurolen in stark sauren Lösungen sehr schöne mikrochemische Reaktionen; die dabei entstehenden Krystallnadeln sind schön gelb gefärbt, und die spektroskopische Untersuchung zeigt mit dem Apparat von Zeiss-Abbe eine große Übereinstimmung zwischen den mit Furfurollösungen erhaltenen gelben Krystallen und der mit Holzgewebe, das reich an Pentosen ist, erhaltenen Gelbfärbung. Trotzdem sind bei der Färbung von Holzstoffen verschiedene deutliche Abweichungen zu bemerken; so färben sich einige Sorten Holzstoff spontan gelb, während andere eine orange Färbung annehmen. Besonders Markstrahlen färben sich deutlich orange und Wagenaar führt diese Unterschiede in der Färbung auf die Inhaltsstoffe der lebenden Zelle zurück.

Dieselben Färbungen lassen sich nach Wagenaar auch mit Tolidinsalzen erreichen; letztere rufen aber Färbungen von geringerer Intensität hervor als die Benzidinsalze. W. Dehio.

Zum Nachweis und zur Identifizierung der Lokalanästhetika (Cocain, Alypin, Eucain, Holocain, Larocain, Novocain, Panthesin, Pantocain, Percain, Psicain, Psicain neu, Stovain und Tutocain) benutzt R. Fischer[2]) die Mikroschmelzpunkte der mit Trinitroresorcin, Trinitrobenzoesäure Platinchlorid und Pikrinsäure erhaltenen Fällungen. Von der zu untersuchenden Substanz löst man etwa 3 *mg* auf einem halbierten Objektträger in 1 Tropfen Wasser oder verdünnter Säure und setzt 1 Tropfen der Reagenslösung zu. Entsteht eine starke Trübung, so erwärmt man leicht unter Zusatz von destilliertem Wasser, wobei ein großer Teil des Niederschlags in Lösung geht und sich nach dem Erkalten wieder krystallinisch abscheidet. Die Krystallbildung und Abscheidung läßt sich durch Reiben mit einem Glasstab beschleunigen. Dann legt man ein Deckglas auf und saugt destilliertes Wasser durch mit Hilfe eines 2 *cm* breiten und 10 *cm* langen Streifens Filtrierpapier. Hierauf trocknet man die am Deckglas und Objektträger befindlichen Krystalle auf einer warmen Metallplatte in einem trockenen Luftstrom, was in etwa 5 min erreicht wird, und bestimmt den Mikroschmelzpunkt. Die ganze Arbeit läßt sich in etwa 20 min ausführen. Die genannten Reagenzien wendet man in folgender Reihenfolge an: zuerst Trinitroresorcin (Schmelzpunkt 166 und 174,5°) in gesättigter wäßriger Lösung, mit dem man gut krystallisierte Niederschläge bei Pantocain, Stovain, Larocain, Novocain, Cocain,

[1]) Pharm. Weekbl. **70**, 286 (1933). — [2]) Arch. der Pharm. **271**, 466 (1933).

Tutocain, Alypin und Eucain erhält. Danach prüft man in einem neuen Tropfen mit Trinitrobenzoesäure (Schmelzpunkt um 210°) ebenfalls in gesättigter wäßriger Lösung. Mit diesem Reagens geben Percain, Psicain neu, Panthesin, sowie auch Eucain und Pantocain Krystalle. Mit 5%iger Platinchloridlösung erhält man Krystallbildungen mit Psicain und Holocain, jedoch auch mit Percain, Larocain, Cocain und Psicain neu. Zur weiteren Sicherheit kann man noch gesättigte wäßrige Pikrinsäurelösung (Pikrinsäure Schmelzpunkt 122,5°) anwenden. Krystallisierte Fällungen geben dabei: Stovain, Pantocain, Novocain, Cocain, Larocain, Alypin und Eucain. Mit alkoholischer Pikrinsäurelösung erhält man bei Cocain oft bessere Krystallbildungen.

Pantocain bildet dabei zwei Krystallformen: lange Nadeln vom Schmelzpunkt 109 bis 110° und quadratische Krystalle vom Schmelzpunkt 120°. Zu erwähnen ist noch, daß Trinitroresorcin selbst in zwei Modifikationen krystallisiert. Die metastabilen Krystalle besitzen einen Schmelzpunkt von 165 bis 166°, die stabilen einen solchen von 174 bis 175°.

Der Arbeit ist eine Tabelle der Schmelzpunkte nebst Beschreibung der verschiedenen Krystalle und Krystallformen der einzelnen Verbindungen beigegeben. W. Dehio.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

P. Haas.

Nachweis und Bestimmung organischer Bestandteile bei Mensch und Tier. Zur gasometrischen Mikro-Kohlenstoffbestimmung von I. Claudatus und D. Petrea[1]) bringt man 2 *ccm* einer *biologischen Flüssigkeit* (etwa 1 *mg* C) in eine etwa 10 *ccm* fassende, an ein 10 *cm* langes und 1 *cm* weites Glasrohr angeblasene, scharf gereinigte Kugel. Man fügt 2 *ccm* einer 5 min lang gekochten, dann tropfenweise bis zur blaßgrünen Färbung mit $KMnO_4$ versetzten und klar abgegossenen Mischung gleicher Volumina gesättigter Lösungen von NaOH und $Ba(OH)_2$ hinzu, dann etwa 0,1 *g* feingepulvertes Kaliumpermanganat. Man verbindet mit einem Kondensator (z. B. 50 *ccm*-Pipette mit U-schenkelförmig aufgebogenen Enden), der am anderen Ende an einen Natronkalkturm geschaltet ist, erwärmt mit Mikroflamme, evakuiert nach begonnenem Sieden, kühlt den Kondensator und läßt nach 15 min, bei früherem Erstarren der Flüssigkeit sofort, unter Drehen des Kugelrohrs erkalten und Luft durch den Turm CO_2-frei eintreten. Man bringt in die Kugel 2 *ccm* CO_2-frei gekochtes Wasser, tropft bis zum Verschwinden der Grünfärbung konz. H_2O_2-Lösung ein und kocht O_2-frei. Die abgekühlte Mischung bringt man in den Alkalireserve-Bestimmungsapparat nach D. D. van Slyke[2]), wäscht mit 3×1 *ccm* Wasser und setzt 4 *ccm*

[1]) Bulet. Societ Chimie din România **15**, 107 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2860 (1935). [2]) Journ. of Biol. Chem. **30**, 347 (1917); vergl. diese Ztschrft. **97**, 152 (1934). D. D. van Slyke und J. M. Neill, Journ. of Biol. Chem. **61**, 523 (1921); vergl. diese Ztschrft. **75**, 46 (1928).

Schwefelsäure (1 Vol. konz. Säure + 3 Vol. Wasser) zu. Aus dem abgelesenen Volumen des entwickelten Kohlendioxyds berechnet man unter Berücksichtigung von p und t den C-Gehalt und zieht einen mit Wasser erhaltenen Blindwert ab.

Der mikrochemische Spermanachweis von U. H. Puranen[1]) besteht darin, daß Sperma mit einer wäßrigen Lösung von *Naphtholgelb S (Dinitro-α-naphtholsulfosaurem Natrium)* bei neutraler oder schwach alkalischer Reaktion kennzeichnende, große, stark doppelbrechende, orangefarbene Krystalle bildet. Zersetzung bei 240°. Löslichkeit in Wasser bei 20° = 0,28 *mg*/100 *g*. Die gleichen Krystalle entstehen mit Sperminphosphat, Spermadialysat, Prostatasekret und Extrakt aus Emmentaler Käse.

M. Bornand[2]) stellte vergleichende Untersuchungen über die Mikro-Krystallfällungsmethoden zum Blutnachweis nach G. Takayama[3]) und nach G. Bertrand[4]) an. 1. Takayama: *Reagens* (I. Rezept) *und Ausführung* sind wie bei M. Wagenaar[5]) beschrieben mit dem Unterschied, daß man von einem Ausstrich einer Spur des Blutfleckes auf dem Objektträger ausgeht. Die lebhafte Rötung, meist nach 20 Sek. bis 1 min, weist bereits auf Blut hin. *Schwache Vergrößerung* (Ok. 3 oder 4, Obj. 3). — 2. Bertrand: *Reagens:* Man löst 1 *g* $MgCl_2$ kryst. in 1 *g* destilliertem Wasser, setzt 5 *g* Glycerin (D 1,26) zu, dann 20 *ccm* Eisessig und mischt (mindestens 9 Monate haltbar). — *Ausführung:* Man streicht eine Spur des Fleckes auf einem Objektträger aus, setzt 1—2 Tropfen Reagens zu, legt ein Deckglas auf und erwärmt 2—3mal, insgesamt einige Sekunden, über einem Flämmchen. Unter dem Mikroskop: Charakteristische Häminkrystalle. *Starke Vergrößerung* [Obj. (5), 7, Ok. 4].

Bei *frischen Flecken* (einige Stunden bis 6 Tage alt) sind beide Methoden gleichwertig, sowohl nach Erwärmen als auch nach einigen Minuten Stehens. Ist das Substrat nicht gut abtrennbar, so heben sich die Krystalle nur nach Takayama, selbst von undurchsichtigem Grund, scharf (lebhaft rot) ab. — Selbst an 18 Jahre *altem Tierblut* sind die Takayamaschen Krystalle[5]) erkennbar; Bertrands Reaktion ist unsicherer, bei Vogelblut oft negativ. Ist die Reaktion bei altem Blut nach (1) und (2) positiv, so bilden sich die Krystalle oft erst nach 5—20 min. Manchmal, besonders bei wenig Blut und alten Flecken, sind die Krystalle (1) erst mit Ok. 4, Obj. 5—7 klar sichtbar. — Reaktion (2) kann demnach in der *Gerichtsmedizin*[6]) als Ergänzung von (1) dienen.

G. Denigès[7]) beschreibt I. Krystallfällungen von Kreatin und Kreatinin. 1. Man bringt auf die Mitte eines Objektträgers mit einer

---

[1]) Suomen Kemistilehti **8**, 7 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 728 (1935). — [2]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **26**, 15 (1935). — [3]) Japan. Ztschrft. f. Staatsarzneikunde (1912) (keine näheren Angaben). Zitiert bei M. Wagenaar, diese Ztschrft. **79**, 105, 113 (1930) und bei B. Galli-Valerio, Schweiz. Rundschau f. Med. **22**, 217 (1922). — [4]) Bull. Sciences Pharmacol. **38**, 673 (1931). — [5]) Siehe auch bei Galli-Valerio, a. a. O. — [6]) Meist keine alten Flecken. — [7]) Bull. Trav. Soc. Pharm. Bordeaux **73**, 89 (1935).

Messerspitze etwa 0,5 *mg*, höchstens 1 *mg* der zu untersuchenden Substanz; auf deren Mitte läßt man 1 Tropfen destilliertes Wasser von einem Glasstab fallen. Mit dem anderen, spitzen Ende des Glasstabes rührt man innerhalb einer Kreisfläche von höchstens 1 *cm* ∅ bis zur Lösung um. Man läßt, am besten auf einer Heizplatte, abdunsten. Das Trockenpräparat, vor allem die Mitte, wird mikroskopiert. *Kreatin:* Lange, schmale Stäbchen, beinahe rechtwinklig, schilfrohrartig gekammert, stellenweise eiförmig aufgetrieben, manchmal an einem Ende spitz[1]). *Kreatinin:* Geschwungene, fiederig verzweigte Krystalle ohne Kammerung, ein wenig farnähnlich[2]). 2. Setzt man wie oben 1 Tropfen kaltgesättigter *Pikrinsäurelösung* zu[3]), so erhält man aus *Kreatinkörpern* Krystallhaufen, mehr oder weniger kuglig, Roßkastanienformen wie Lactosazon, aber mit stärker gebogenen Krystallnadeln[4]). *Kreatinin:* Lange, gerade Nadeln, vereinzelt, selbst wenn sie sich verflechten; selten durch Nähe großer Nadeln verbogen[4]). 3. Setzt man analog 1 Tropfen *Jodjodkaliumlösung*[5]) zu, so gibt nur *Kreatinin* eine braune Trübung bis feine Fällung. Nach einigen Minuten sind sehr kleine, braunrote Rhomboeder bei 700—800facher Vergrößerung sichtbar. Die Fällung entsteht sogar durch Zusatz von 1 Tropfen Jodjodkaliumlösung zum Pikrat. *Kreatin:* Keine Fällung. — Diese drei Fällungen können an demselben ursprünglichen Präparat erhalten werden.

II. Farbreaktionen: Mikromodifikationen der bekannten Nachweise 1. von M. Jaffe[6]). Auf den Boden eines Porzellantiegelchens von höchstens 2—3 *cm* ∅ (mit rundem Boden) bringt man etwa 1 *mg* Probe, die unter Rühren mit einem spitzen Glasstab in 1 Tropfen Ammoniak gelöst wird. Dann läßt man 1 Tropfen Pikrinsäurereagens (2) hineinfallen. Nach weniger als 1 min bildet sich eine Orangefärbung, die lange bestehen bleibt, wenn *Kreatinin* vorliegt. *Kreatin:* Die Mischung bleibt ebenso gelb wie ein gleichzeitig angestellter Blindversuch. (1 Tropfen Ammoniak, 1 Tropfen Pikrinsäurereagens in ebensolchem Porzellantiegel.) Die Orangefärbung bei Kreatinin vertieft sich auf Zusatz eines Tropfens Natronlauge, worauf sie nach einigen Sekunden bis zum Ton der negativen Reaktion verblaßt (Hydrolyse zu Kreatin). Sehr kennzeichnend. — 2. Von Th. Weyl[7]): Nimmt man statt Reagens (2) 1%ige Na-Nitroprussidlösung, so bildet sich bald eine blutrote Färbung: *Kreatinin*. Mit *Kreatin* wird das Gemisch nur schwach rosa, wie ein Leerversuch. — *Zum Bestätigungsnachweis auf Kreatin* wird eine Reihe von Proben (höchstens je 1 *mg*) in Porzellanschälchen oder auf Objektträgern, die auf weißem Grunde liegen, mit je 1 Tropfen Salzsäure gelöst[8]). Man

[1]) Skizze im Original. — [2]) Die Formen beider Stoffe unterscheiden sich wesentlich von den in H. Behrens und P. D. C. Kley, Organisch-mikrochemische Analyse, 2. Aufl., S. 436 (1922) beschriebenen. — [3]) M. Jaffe, Ztschrft. f. physiol. Chem. **10**, 391 (1886); vergl. diese Ztschrft. **26**, 122 (1887). — [4]) Skizze im Original. — [5]) In einen 150 *ccm*-Meßkolben bringt man 6 *g* Jod, 8 *g* KJ, 10—15 *g* Wasser, schüttelt bis zur Lösung des Jods und füllt mit dest. Wasser zur Marke auf. — [6]) a. a. O. — [7]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **11**, 2175 (1878); vergl. diese Ztschrft. **21**, 575 (1882). — [8]) Modifiziert nach Th. Weyl, a. a. O.

dampft zur Trockne, besser ein zweites Mal. Mit jedem dieser Rückstände werden dann alle erwähnten *Kreatininproben* angestellt.

Die Äthylalkoholbestimmung von M. Nicloux[1]), über die im Heft 5/6 dieses Bandes auf Seite 204 berichtet worden ist, wird in Geweben und Körperflüssigkeiten folgendermaßen ausgeführt: 1. Der Alkohol wird durch Destillation[2]) in Gegenwart von Pikrinsäure unter Atmosphärendruck im Schloesing-Aubin-Apparat abgetrennt. *Ausführung:* Das gewogene Gewebe wird mit der Schere unter gesättigter Pikrinsäurelösung[3]) zerkleinert. Das Zerkleinerungsgefäß wird mit einem Teil der gesonderten Lösung nachgewaschen. Ein Tier (Frosch, Maus) wird geköpft, der Kopf in der Pikrinsäurelösung aufgefangen und das Tier mit starker Schere wie oben zu Brei zerschnitten. Man bringt alles in einen Rundkolben passender Größe und destilliert im Schloesing-Aubin-Apparat (Skizze im Original). Im Stopfen des schief auf einem Drahtnetz erwärmten Kolbens steckt ein langes Zinnrohr mit Schlange, Kühler, angesetztem Trichterröhrchen und capillarem Einleitungsrohr. Der lange Hals des citronenförmigen Vorlagekolbens trägt eine Marke bei 35 *ccm*. Das Einleitungsrohr taucht in etwas Wasser in der Vorlage. Man fängt Destillat im Ausmaße von $^1/_5$—$^1/_4$ des Kolbeninhalts [Gewebe + Flüssigkeit[4])] auf. Es gehen mindestens 99—99,5% des gesamten Alkohols über. — 2. Von den 35 *ccm* Destillat wird eine Doppelbestimmung in je 5 *ccm*, bei voraussichtlich niedrigem Alkoholgehalt in je 10 *ccm* ausgeführt.

Bestimmung von Alkoholdampf in der (Atem-) Luft wie bei M. Nicloux[5]). Die Absorptionswäscher sind bis zum inneren Flüssigkeitsspiegel in schmelzendes Eis eingetaucht. Der durchgesaugte Luftstrom wird durch folgende Anordnung geregelt und gemessen[6]): Gasmesser mit Capillare und Manometer; Maquennehahn; leerer Saugkolben; Hg-Regulator; Pumpe. Verbindungen mit Vakuumschlauch. Gesamtvolumen der in einem Meßgefäß vereinigten Absorptionsflüssigkeiten 50 *ccm*. Bei sehr geringen Alkoholmengen: Endbestimmung in je 10 *ccm* Destillat, neben je 5 *ccm* 66,6%iger Schwefelsäure; bei größeren in je 5 *ccm* Destillat, wie oben. Bei noch geringeren Alkoholmengen gießt man die Waschflascheninhalte direkt in ein passendes Kölbchen, wiederholt die Destillation wie oben und fängt 11 *ccm* Destillat in einem Kölbchen auf, das bei 10 und 11 *ccm* markiert ist. Doppelbestimmung in je 5 *ccm* des Destillats. Mit dem einen restlichen *ccm* kann man einen Vorversuch über zuzusetzende Menge $K_2Cr_2O_7$-Lösung anstellen (Tabellen im Original).

Die Mikrobestimmung des Methylalkohols in Blut und Geweben nach M. Nicloux[7]) wird genau wie oben ausgeführt. Die Auffanggefäße sind Kügelchen oder markierte Gefäße von 11, 15, 20, 25 oder 35 *ccm*. — Die Ultramikrobestimmung verläuft wie bei

[1]) Bull. de la soc. de chim. biol. **13**, 857 (1931). — [2]) M. Nicloux, Compt. rend. soc. de biologie **60**, 1034 (1906). — [3]) 5mal soviel *ccm*, als das Gewicht der Probe in *g* beträgt. — [4]) Für ein Tier von etwa 25 *g*: etwa 35 *ccm*. — [5]) Compt. rend. soc. de biologie **107**, 527 (1931); vergl. diese Ztschrft. **97**, 463 (1934). — [6]) Skizze im Original. — [7]) a. a. O.

Nicloux, Le Breton und Dontcheff (nachstehend). Sie ist ebenso genau wie die Alkoholbestimmung bei halb so großem absoluten Fehler.

M. Nicloux, Mlle. E. Le Breton und Mme. A. Dontcheff[1]) bestätigen die große Fehlerbreite, die E. M. P. Widmark[2]) bei Anwendung seines Verfahrens gefunden hat, das auf gleichzeitiger Chromschwefelsäureoxydation und Verdampfung von in 2—3 Tropfen Blut enthaltenem Alkohol beruht. Auf Grund der Makromethode von Nicloux (siehe oben) arbeiten sie ein neues Ultramikroverfahren aus.

1. Trennung des Alkohols aus Blut oder Gewebe durch Destillation und Ultramikrobestimmung. *Apparatur* (Zeichnung im Original): Rundkölbchen B mit kurzem Hals (für Gewebe), B′ mit etwas längerem Hals (für Blut); Inhalt etwa 12 *ccm* bis zum Halsansatz, Lumen des Halses nicht unter 18—20 *mm*. Eine Vigreux-Mikrorektifizierkolonne C ist eingeschliffen, die auf 65 *mm* Länge nach innen gezackt ist. Ein schwach absteigender Winkel führt über eine Gummiverbindung zu der Tropfkugel b, die auf den Kühler R aufgeschmolzen ist. Daran sitzt, Glas an Glas, eine zugespitzte Halbcapillare t, die in 1—2 *ccm* Wasser in T (wie unten) taucht. Überdestillierte Alkoholmengen werden auf 1—2% genau wiedergefunden.

Ultramikrobestimmung des Alkohols im Blut: *Wägung und Destillation.* Das Blut wird mit Widmarkpipette[3]) entnommen. Sollte es nicht leicht koagulieren, so wägt man es in der Pipette selbst durch Differenz, das ist vor und nach Ausblasen des Blutes in das mit 6 *ccm* (5)[4]) beschickte Kölbchen B′. Koaguliert es leicht, so wird das Blut mit der Widmarkpipette sofort in das Kölbchen B′ gebracht und gewogen. Dieses wird vorher mit 6 *ccm* (5) beschickt und mit der Kolonne C versehen, die mit Schlauchkappe verschlossen wird. Benetzung des Schliffes durch die Pikrinsäurelösung ist zu vermeiden. — Nun verbindet man mit dem Kühler und erhitzt das Kölbchen mit kleiner Flamme. t taucht nur ganz zu Beginn der Destillation ins Wasser, später lehnt man es nur an die Wand von T. Nach Auffangen von 0,7—0,8 *ccm* nimmt man die Flamme fort. Die Flüssigkeit in t steigt bis nach b. Man läßt einige Luftbläschen eintreten und erwärmt wieder. Beim Sieden wird der Inhalt von b in T gedrängt, was 3mal wiederholt wird. Das Destillat enthält den ganzen Alkohol.

Endbestimmung. Reagenzien: 1. $K_2Cr_2O_7$-Lösung A[5]); (2)[5]); (3)[5]) in 5facher Verdünnung = 0,2746 *g/l* (20 *ccm* der im Dunkeln aufbewahrten Lösung (3) werden vor Gebrauch genauestens abgemessen und auf 100 *ccm* aufgefüllt. Sollte man größere Mengen bereiten, so wird die Lösung in dunkler Flasche im Dunkeln aufbewahrt). (4)[5]). 5. Gesättigte Pikrinsäurelösung. — *Stellung der Lösungen.* Man überzeugt sich zuerst davon, ob

[1]) Bull. de la soc. de chim. biol. **16**, 1314 (1934). — [2]) Biochem. Ztschrft. **131**, 473 (1922); vergl. diese Ztschrft. **80**, 402 (1930); **91**, 127 (1933). — [3]) E. M. P. Widmark, a. a. O. Im wesentlichen S-förmiges Mikrorohr, in das 0,2—0,5 *g* Blut aufgesaugt werden können. — [4]) Siehe unten unter „Reagenzien". — [5]) Vergl. S. 205.

(2) und (3) sich genau wie 1:5 verhalten: Man mißt z. B. 0,35 *ccm* (2) aus einer in 0,01 *ccm* geteilten Bürette ein und setzt 2—3 *ccm* Wasser, 10 bis 20 Tropfen (4) zu, worauf man aus einer Bürette (wie oben) (3) bis zur Rosafärbung zugibt. Man soll $0{,}35 \times 5 = 1{,}75$ *ccm* finden. — *Stellung von (2):* Man mißt 0,5 oder 0,8 *ccm* (1) mit hundertteiliger 1 *ccm*-Pipette ein und setzt $(1 + 0{,}1$ *ccm*), bezw. $(1{,}6 + 0{,}1$ *ccm*) (2) zu. Der Überschuß von 0,1 *ccm* muß $5 \times 0{,}1$ *ccm* (3) verbrauchen. — Peinlichste Sauberkeit!

Ausführung: Man soll nie mehr als 0,5, nie weniger als 0,1 *mg* Alkohol zur Bestimmung verwenden. Das Reagensrohr T (Zeichnung im Original) mit sorgfältig eingeschliffenem Glasstopfen B mit 4 Häkchen e (13 *mm* lichte Weite, 10 *cm* Länge, etwa 14 *ccm* Inhalt) ist auf 2,5 *ccm* markiert (r). (Mit Chromschwefelsäure gewaschen, gespült und gedämpft.) Zur alkoholischen Flüssigkeit (2,5 *ccm*) pipettiert man 1,25 *ccm* (2), nach Abkühlung 0,5 *ccm* A[1]) hinzu. Man befeuchtet den Stopfen mit 2 Tropfen (4), setzt ihn kräftig ein, spannt Gummibänder an e, bewegt T sanft und steckt es auf 1 Stunde in ein Wasserbad von 85°. — Daneben setzt man einen Blindwert von 2,5 *ccm* destilliertem Wasser, 1,25 *ccm* (4) und 0,5 *ccm* A an[1]). A wird mit hundertteiliger 1 *ccm*-Pipette zugesetzt. Weiter wie bei der Mikromethode (tropfenweise!). Relativer Fehler für 500 γ Alkohol = 2—4‰; für 200 γ 1%—5‰; für rund 100 γ 1—2%. — *Berechnung:* Alkohol in $\gamma = (m—n)—(m'—n') \cdot (m =$ *ccm* (2) zum Leerwert verwendet; $n =$ *ccm* (3) zum Leerwert verwendet, $m' =$ *ccm* (2) zur Bestimmung verwendet; $n' =$ *ccm* (3) zur Bestimmung verwendet; alles für eine gleichbleibende Menge, meist 0,5 *ccm* A.) — Der richtige Wert in γ Alkohol ergibt sich, wenn man in obiger Formel die Volumina (2) mit 500, die von (3) mit 100 multipliziert.

Reinigung der Destillierapparatur wie bei T. Die Schlauchverbindungen werden mit sehr verdünnter Natronlauge, dann mit destilliertem Wasser gekocht. Schließlich werden sie mit kaltem destilliertem Wasser abgespült.

2. Ultramikrobestimmung von Alkohol in Geweben. In das gewogene, mit verschlossener Kolonne versehene und vorher mit 3 *ccm* (5) und 3 *ccm* destilliertem Wasser beschickte Kölbchen B läßt man ein Gewebsstückchen von 100—500 *mg* fallen (gegebenenfalls bis zu 1 *g*) und wägt. Mit feiner Schere zerkleinert man es unter (5) in 5—10 Stückchen[2]). Weiter wie bei Blut.

Bei der Bestimmung sehr kleiner Äthylbromidmengen in biologischen Medien nach der Methode von Fr. L. Hahn[3]) wird das Äthylbromid aus den tierischen Geweben destilliert, dann thermisch zersetzt. Die Lösung des entstandenen Bromwasserstoffs wird nach der Eosinmethode[4]) colorimetriert. — *Ausführung:* Das Äthylbromid aus *Blut* oder *Gehirn* wird in der Hitze durch einen Luft- und Wasserdampf-

[1]) 0,75 oder 1 *ccm* bei voraussichtlichen Alkoholmengen von 0,5—1 *mg*. — [2]) Bei 100—150 *mg* überflüssig. — [3]) Compt. rend. **201**, 296 (1935). — [4]) Fr. L. Hahn, a. a. O.; Compt. rend. **197**, 245 (1933); vergl. diese Ztschrft. **97**, 209 (1934).

strom übergetrieben und beim Durchleiten der Dämpfe durch ein rotglühendes Quarzrohr zersetzt[1]). Die während etwa ½ Stunde kondensierte wäßrige Bromwasserstoffsäure wird mit sehr geringem Laugenüberschuß alkalisch gemacht. Dann neutralisiert man mit verdünnter Essigsäure (Methylrot). Zur Bestimmung setzt man Chloramin und Fluorescein[2]) zu. Die Farbstärke des gebildeten Eosins wird mit vorher bereiteten Standards von 0, 2, 5, 10 γ Br verglichen, die mit je 50 γ Fluorescein versetzt werden. Zu Geweben zugesetztes Brom läßt sich mit 5% Höchstfehler wiederfinden. — Nach Versuchen von Tiffeneau und Broun läßt sich diese Bestimmung auch auf Propyl- und Isopropylbromid anwenden. Zu Gehirngewebe zugesetzte Propylbromidmengen von 2—5 γ sind zu 90% wiederzufinden.

Die maßanalytische Rest-Stickstoffbestimmung ohne Destillation in 0,04—0,05 *ccm* Blut (Serum, Plasma) von F. Rappaport und R. Pistiner[3]) stellt eine Verfeinerung der Methode von F. Rappaport[4]) dar. *Die Reagenzien* (nur analysenrein) sind dieselben[4]) mit folgenden Abänderungen: 1. *Zur Enteiweißung:* a) Statt Na_2SO_4-H_2SO_4-Lösung: 0,1 *ccm* konz. Schwefelsäure auf 100 *ccm* Wasser. b) Nur Phosphormolybdänsäurereagens. 2. *Zur Veraschung:* Schwefelsäure von 25 Vol.-%. 3. *Zum Neutralisieren:* a, b, c = C, 1, 2, 3 der 1. Arbeit[4]). 4. *Zur Titration:* a, b[5]), c, d = D, 1, 2, 3, der 1. Arbeit[4]). e) 0,25%ige Stärkelösung. f) 0,0025 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung (bei Analyse in 0,04 *ccm* Blut wird eine 0,002 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung verwendet). 25 (20) *ccm* 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung werden nach Zusatz von 10 *ccm* n-Natronlauge zum Liter aufgefüllt. 3—4 Wochen lang titerfest. — Die Reagenzien, insbesondere die sauren, sind unter Doppelverschluß aufzubewahren. Die Glasgeräte sind vorerst mit alkalischer Bromlösung zu waschen, dann unter fließendem Wasser gut zu spülen, im Trockenschrank zu trocknen und im Exsiccator aufzubewahren.

Ausführung: Die nötige Anzahl von Wassermannröhrchen (außerdem 2 bis 3 für Blindwerte) wird mit je 3 *ccm* (1a) beschickt. Mittels einer Capillarpipette werden 0,05—0,04 *ccm* Blut (Serum) abgemessen und in die Schwefelsäure ausgeblasen. Die Pipette wird durch 2—3maliges Aufziehen und Ausblasen nachgewaschen. Dann setzt man je 1 *ccm* (1b) zu, mischt gut durch und stellt alle Proben auf 5 min in ein Wasserbad von 60°. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird durch ein Filter von Schleicher und Schüll Nr. 595 (5 *cm*) filtriert. 3 *ccm* Filtrat werden in ein Veraschungskölbchen (Kugel = 10 *ccm*) mit 0,5 *ccm* (2) unter Zusatz von zwei Glaskügelchen über einem Mikrobrenner verascht.

[1]) Siehe E. Kohn-Abrest, Compt. rend. **199**, 237 (1934). — [2]) Fr. L. Hahn, a. a. O.; Compt. rend. **197**, 245 (1933); vergl. diese Ztschrft. **97**, 209 (1934). — [3]) Mikrochemie **18**, 43 (1935). — [4]) Mikrochemie **14**, 49 (1933); vergl. diese Ztschrft. **101**, 312 (1935). — [5]) In dunkler Flasche kühl aufbewahrt, ist es lange Zeit haltbar. Vor Gebrauch wird zu 4—5 *ccm* (b) Natronlauge bis zum Umschlag von Braun in Citronengelb zugetropft. Nach Zusatz von 10 *ccm* (a) wird mit Wasser auf 100 *ccm* aufgefüllt. Das Reagens ist jedesmal frisch zu bereiten.

Der kalte Veraschungsrückstand wird mit wenig NH_3-freiem Wasser übergossen und unter Wasserkühlung[1]) mit 1 *ccm* (3a, b, c) versetzt. Mit einer Capillare wird (3a) bis zum Umschlag von Rot in Gelblich zugesetzt. Dann spült man mit etwas Wasser quantitativ in ein Kölbchen nach Hagedorn-Jensen, das 5 *ccm* (4a, b) enthält. Die Proben werden nach Zusatz von einigen Körnchen KJ (4c) und 3 *ccm* Salzsäure (4d) aus einer Pregl-Halbmikrobürette mit (4f) titriert. Gegen Ende wird (4e) zugetropft. *Berechnung:*
(*ccm* Leerwert — *ccm* Probe) × 31,51 = *mg*-% Rest-N. (Probe 0,05 *ccm*).
(*ccm* Leerwert — *ccm* Probe) × 31,47 = *mg*-% Rest-N. (Probe 0,04 *ccm*).
Die Methode eignet sich für Serum, natives und Oxalatblut (Tabelle im Original).

E. Herzfeld[2]) arbeitete eine einfache Modifikation der Neßlercolorimetrie zur Bestimmung von Gesamt-N, Rest-N, Polypeptid-N und Harnstoff aus. I. Rest- (bezw. Gesamt-) Stickstoff: 1. *Enteiweißung im Blutserum oder in anderen eiweißhaltigen Flüssigkeiten:* 1 *ccm* Serum (Punktat usw.) wird tropfenweise mit 20 *ccm* 90%igem Alkohol, die 5 Tropfen 1%iger Essigsäure enthalten, unter Umschütteln versetzt, im kochenden Wasserbad unter häufigem Umschütteln mindestens 1 min gekocht, heiß in einen 100 *ccm*-Erlenmeyerkolben filtriert und mit 3 × 5 *ccm* siedendem Alkohol nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden in einem geneigten Erlenmeyerkolben (zwei Glasperlen) vom Alkohol im kochenden Wasserbad befreit (Dauer etwa 15 min). 2. *Veraschung:* Der Abdampfrückstand im Kolben wird unter Zugabe von 0,5 *ccm* konz. Schwefelsäure auf dem Asbestdrahtnetz über kleiner Flamme, unter häufigem Drehen des geneigten Kolbens und tropfenweisem Zusatz von 30%igem Perhydrol aus einem Tropftrichterchen bis zur völligen Klärung und Entfärbung erhitzt (Dauer 8—12 min). 3. *Neßlerisierung. Reagenzien:* a) *Neßlers Reagens* nach O. Folin und H. Wu[3]). Die mit einem Zwanzigstel der vorgeschriebenen[3]) Reagenzienmenge bereitete K_2HgJ_4-Stammlösung wird durch Glaswolle in einen 100 *ccm*-Meßkolben gegossen, mit kleinen Portionen destillierten Wassers gewaschen, bis ein farbloses Filtrat abfließt, und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Suspendiertes Quecksilber wird abzentrifugiert. Das eigentliche Reagens wird mit $^1/_{10}$ der bei Folin-Wu angegebenen Mengen hergestellt. Man zentrifugiert es, wenn nötig, und hebt es in brauner Flasche auf. b) *33%ige Natronlauge.* c) *1%ige Gelatinelösung:* 1 *g* Gelatine wird in etwa 20 *ccm* Wasser 15 min quellen gelassen, dann auf dem Drahtnetz über kleiner Flamme nach Zusatz weiterer 20 *ccm* Wasser unter fortwährendem Umrühren völlig gelöst. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit destilliertem Wasser auf 100 *ccm* aufgefüllt und durch Watte filtriert. Im Eiskasten 1—2 Tage haltbar. d) *4,7%ige* $(NH_4)_2SO_4$*-Lösung:* 1 *ccm* davon wird in einem 100 *ccm* Meßkolben mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Mit je 5 *ccm* dieser Lösung (0,5 *mg* N) werden die Vergleichslösungen angesetzt.

[1]) F. Rappaport, Mikrochemie des Blutes, S. 90 (1935). — [2]) Mikrochemie **17**, 155 (1935). — [3]) Journ. of Biol. Chem. **38**, 81 (1919); vergl. diese Ztschrft. **66**, 196 (1925).

Ausführung: Zu dem im Erlenmeyerkolben verbleibenden Aufschluß (0,5 *ccm*) fügt man noch 19,5 *ccm* Wasser, pipettiert 2 *ccm* (b) ein, schwenkt um, fügt 5 *ccm* (c) hinzu und mischt. In einem zweiten 100 *ccm*-Erlenmeyerkolben werden 14,5 *ccm* Wasser mit 0,5 *ccm* konz. Schwefelsäure vermengt, dann mit 2 *ccm* (b) versetzt, gemischt, was nach Zusatz von je 5 *ccm* (d) und (c) (wie oben) wiederholt wird. — In jedes Kölbchen bringt man 2 *ccm* (a), mischt und colorimetriert sofort. Schichtdicke 10 *mm* (für N-Mengen zwischen 0,05 und 1 *mg*).

II. Albumosen- und Pepton-Stickstoff: 10 *ccm* frisches Eiereiweiß werden in einem 100 *ccm*-Meßkolben unter fortwährendem Mischen mit 0,18%iger Salzsäure, in der 1% Pepsin frisch gelöst worden ist, zur Marke aufgefüllt. Man filtriert rasch durch ein Wattebäuschchen und stellt in den Brutschrank. Je nach 15 min und 1 Stunde werden Proben (0,5 und 1 *ccm*) für das Vorgehen nach (I) entnommen und mit 0,01 n-Natronlauge (Indikator alizarinsulfosaures Natrium) auf „Neutral" titriert. Mit der ermittelten Laugenmenge werden andere Proben ohne Indikator neutralisiert und wie unter I. behandelt (Unterschiede: etwa 2 min kochen; waschen mit 2×5 *ccm* Alkohol). *Bestimmung der entstandenen Albumosen und Peptone:* Je 5 *ccm* des neutralisierten Verdauungsgemisches werden mit 5 *ccm* 25%iger wäßriger Sulfosalicylsäure und 5 *ccm* Wasser versetzt, unter Umrühren auf dem Drahtnetz zum Sieden erhitzt und filtriert. Das Filtrat wird zur Klärung je 2—3mal aufgekocht und heiß filtriert. Der Filterrückstand wird mit $3 \times 2{,}5$ *ccm* kochendem destillierten Wasser nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden in einem 25 *ccm*-Meßkolben zur Marke aufgefüllt. Davon werden 2,5- und 5 *ccm*-Proben wie oben verascht und neßlerisiert. Der ermittelte N-Gehalt entspricht dem der Albumosen, Peptone, niederen Peptide, Aminosäuren und anderen N-Körper. *Zieht man von diesem Wert den nach I erhaltenen ab*, so erhält man den *Polypeptidstickstoff*, der den *Albumosen* und *Peptonen* entspricht[1]).

III. Harnstoffbestimmung in Körperflüssigkeiten[2]): 5 *ccm* Serum werden mit 7,5 *ccm* Wasser verdünnt, im Becherglas über kleiner Flamme aufgekocht und mit 4—6 Tropfen 5%iger Essigsäure enteiweißt. Man filtriert heiß in ein auf 20 *ccm* graduiertes Reagensglas, pipettiert mit 4×3 *ccm* Wasser in das Becherglas unter jedesmaligem Aufkochen und wäscht so den Filterrückstand aus. Nach dem Abkühlen wird das Filtrat mit Wasser auf 20 *ccm* ergänzt, mit $NaHCO_3$ neutralisiert und mit weiteren 0,1 *g* davon versetzt. Von dieser Lösung pipettiert man 10 *ccm* in ein Reagensglas, fügt 3 Tropfen 10%iger, frisch bereiteter Ureaselösung zu[3]), mischt und bringt das Röhrchen auf 15 min in ein Wasserbad von 53—55°. Der gekühlte Rohrinhalt wird in einen 100 *ccm*-Erlenmeyer-

[1]) Siehe zum Vergleich Erik Wolff, Ann. de Méd. **10**, 185 (1921); **15**, 387 (1924). A. Hahn, Klin. Wochenschrft. **58**, 802 (1921); Biochem. Ztschrft. **121**, 262 (1921); vergl. diese Ztschrft. **69**, 315 (1926). — [2]) Siehe z. T bei O. Folin und H. Wu, a. a. O.; O. Folin und A. Svedberg, Journ. of Biol. Chem. **88**, 77, 85 (1930); vergl. diese Ztschrft. **97**, 453 (1934). — [3]) Am besten Arlco-Urease, Arlington Chemical Co. Yonkers, N. Y.

kolben gebracht und mit 2 × 5 *ccm* Wasser nachgespült. Gesamtvolumen 20 *ccm*. Die Vergleichslösung erhält 15 *ccm* Wasser und 5 *ccm* (d). Beide Kolbeninhalte werden mit 1 *ccm* (b), 5 *ccm* (c), 2 *ccm* (a) beschickt und colorimetriert. — Auch zugesetzte Harnstoffmengen von 10—50 *mg*-% sind gut wiederzufinden.

Über stufenphotometrische Bestimmung kleiner Pyrrolmengen in biologischem Material und im Destillat von Gelatine von F. Fromm[1]) wurde bereits berichtet. P. Haas.

[1]) Mikrochemie **17**, 141 (1935); vergl. diese Ztschrft. **108**, 206 (1937).

Beiträge zur bromatometrischen Bestimmung des o-Oxychinolins. Bestimmung des o-Oxychinolins in Arzneizubereitungen.

Von

E. Schulek und **O. Clauder.**

Mitteilung aus der chemischen Abteilung
des Königlich Ungarischen Hygienischen Institutes Budapest.

[Eingegangen am 15. Februar 1937.]

Das o-Oxychinolin wird unter dem Namen „Chinosol" als Arzneimittel und als Desinficiens schon seit etwa 40 Jahren gebraucht. Neuerdings erlangte es auch als Bestandteil von Arzneispezialitäten größere Bedeutung, auch ist es zugleich als Reagens gebräuchlich. Es gibt mit gewissen Metallen Niederschläge, und diese Eigenschaft wurde von R. Berg[1]) für analytische Zwecke verwertet. Die Bergschen o-Oxychinolin-Verfahren, kurz Oxin-Verfahren genannt, gehören infolge ihrer Einfachheit und Zuverlässigkeit seither zu den oft gebrauchten analytischen Methoden. Sie sind zum Teil gravimetrische: einzelne Metalle bilden gut gekennzeichnete und konstante, wägbare Verbindungen mit Oxin; zum Teil maßanalytische: der Oxinanteil der Metallkomplexe kann leicht bromiert und infolgedessen verhältnismäßig einfach bestimmt werden, da die Metall-Oxin-Verbindungen in verdünnten Säuren meistens leicht löslich sind. Vom Standpunkt der Beurteilung der Arzneipräparate interessiert uns die bromatometrische Messung, bezw. die Isolierung des Oxins. Wir werden uns also zuerst mit der Titrierung, sodann mit der Isolierung des Oxins befassen.

Oxin gibt in saurer Lösung mit Brom eine gut definierte Dibromsubstitutionsverbindung. Mit Bromüberschuß entsteht jedoch nach A. Castiglioni[2]) ähnlich dem Tribromphenolbrom das 5-7-Dibrom-o-oxychinolin-8-brom. Diese Verbindung zersetzt sich in saurer Lösung leicht und wird in Gegenwart von HJ zum gut definierten Dibrom-o-oxychinolin reduziert. Unsere Untersuchungen bestätigten die Versuche Castiglionis, obwohl wir nicht genau entscheiden konnten, wie groß die mit HJ leicht reagierende, am Dibrom-o-oxychinolin locker gebundene

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **115**, 178 (1927); vergl. diese Ztschrft. **70**, 341 (1927). — [2]) Annali Chim. Appl. **25**, 236 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2710 (1935).

Brommenge ist. Das von uns dargestellte „Bromoxychinolin" ist eine rostbraune Verbindung mit einem an Brom erinnernden Geruch, dessen Bromgehalt zwischen den dem Tri- und dem Tetrabromabkömmling entsprechenden Bromgehalten schwankt. Da unsere Abhandlung praktischer Richtung dient, gingen wir nicht weiter der Frage nach, ob die Tri- bezw. Tetrabromabkömmlinge Additions- oder Substitutionsverbindungen sind. Wir halten auch eine adsorptive Bindung des vierten Bromatoms an die Tribromverbindung für nicht ausgeschlossen. Wir bemerken, daß die präparative Darstellung der Bromderivate des o-Oxychinolins unter genau denselben Versuchsbedingungen erfolgte, wie die Bromierung des o-Oxychinolins bei der quantitativen Bestimmung. Wir halten es für sehr wahrscheinlich, daß je nach dem Bromüberschuß sowie dem Säuregrad Verbindungen mit verschiedenem Bromgehalt entstehen, die durch reduzierende Verbindungen leicht in die Substitutionsverbindung Dibrom-o-oxychinolin übergehen.

Die Bestimmung läßt R. Berg[1]) in 2 n-Salzsäure, I. M. Kolthoff[2]) in 10%iger Salzsäure vornehmen. Beide geben zur sauren Lösung etwa 0,5 *g* KBr, sodann R. Berg Indigokarmin, I. M. Kolthoff Methylrot als Indikator und titrieren das Reaktionsgemenge mit 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung bis auf farblos. Nun geben sie KJ hinzu und messen das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung. Bekanntlich zeigt das Verschwinden der Indikatorfarbe nicht den richtigen Endpunkt an. Dies dürfte zum Teil dadurch bedingt sein, daß die Bromierung eine Zeitreaktion ist, zum Teil aber auch dadurch, daß nicht nur Dibrom-, sondern, wie erwähnt, auch Tri- und Tetrabromverbindungen entstehen. Das o-Oxychinolin mit $KBrO_3$ genau bis zum Dibromderivat zu titrieren, gelang nur J. A. Atanasiu und A. J. Velculescu[3]) durch potentiometrische Messungen.

Bei der beschriebenen jodometrischen Zurückmessung des Überschusses an $KBrO_3$ zeigen sich Schwierigkeiten. Das o-Oxychinolin sowie seine Bromabkömmlinge lösen sich zwar in 7—10%iger Salzsäure gut, doch scheiden sich bei Zugabe von KJ unter seiner und des freiwerdenden Jods Einwirkung Jodadditionsverbindungen des Dibrom-o-oxychinolins von wechselnder Zusammensetzung in Form von schwer löslichen, rostbraunen Niederschlägen ab. Dieser Niederschlag löst sich zwar in $Na_2S_2O_3$-Lösung, doch ist die Lösungsgeschwindigkeit äußerst gering und demzufolge die Titration unbequem. H. R. Fleck, F. J. Greenane und A. M. Ward[4]) versuchen diesen Nachteil dadurch zu umgehen, daß sie den Niederschlag in 10 *ccm* Schwefelkohlenstoff lösen;

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **115**, 178 (1927); vergl. diese Ztschrft. **70**, 341 (1927). — [2]) Die Maßanalyse, II, 2. Aufl., S. 522 (1931). — [3]) Diese Ztschrft. **97**, 102 (1935). — [4]) Analyst **59**, 325 (1934); vergl. diese Ztschrft. **102**, 366 (1935).

in Chloroform oder Kohlenstofftetrachlorid ist der Niederschlag schwieriger löslich. Ein Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß der Dampfdruck des Schwefelkohlenstoffs bei Zimmertemperatur erheblich und sein Geruch unangenehm ist. Nach unseren Versuchen löst sich der Niederschlag auch in einer genügenden Menge 10%iger Salzsäure. Doch kann die durch Luft verursachte Oxydation des Jodwasserstoffs in so konz. Säure schon erhebliche Fehler verursachen. Wir beobachteten, daß sich der Niederschlag auch in viel Wasser löst. Auch konnten wir feststellen, daß die Bromierung des o-Oxychinolins mit KBr-$KBrO_3$ auch in verdünnter salzsaurer Lösung gelingt, wenn man die Zeit der Brom-Einwirkung verlängert. Auch ein großer Überschuß an $KBrO_3$ beeinträchtigt die Ergebnisse nicht. Die im Schrifttum mehrfach erwähnten Überwerte sind zum Teil durch die bei der Zugabe von KJ in Abhängigkeit von seiner Menge sowie von der des freiwerdenden Jods sich abscheidenden und schwer löslichen Niederschläge, zum Teil durch Verluste an Brom verursacht. Wir empfehlen im allgemeinen bei bromatometrischen Messungen, um Bromverlusten vorzubeugen, die Verwendung der sogenannten Kolben nach Buchböck[1]) (Abb. 45). Bei exakten Bestimmungen muß man fast immer zweierlei Flüssigkeiten, unter Vermeidung von Bromverlusten, in den Bromdämpfe enthaltenden Kolben bringen. In diesen Fällen verwenden wir den von uns konstruierten Kolben (Abb. 46), dessen Hahn sowohl wie der Glasstopfen mit KJ-Lösung bedeckt werden kann. Die Schliffe dürfen daher nicht mit Hahnfett beschmiert werden, da dies Bromverluste verursachen kann.

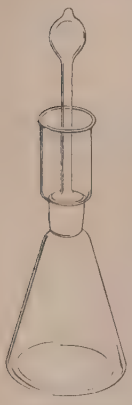


Abb. 45.

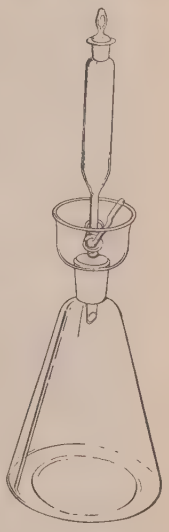


Abb. 46.

Um das oben Gesagte zu beweisen, führten wir viele Versuche aus. Genau gewogene Anteile von 20, 40, 60, 80 und 100 *mg* Oxin lösten wir im Bromierungskolben in wenig Salzsäure, machten mit Natronlauge schwach alkalisch und ergänzten mit Wasser zu etwa 50 *ccm*. Zu den so vorbereiteten Oxinlösungen von gleichem Volumen gaben wir so viel 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung hinzu, daß diese in 5, 10, 20, 30 usw. prozentigem Überschuß vorhanden war. Nach Zugabe von 0,5 *g* KBr säuerten wir das Reaktionsgemenge mit 10 *ccm* konz. Salzsäure an und versetzten es nach

[1]) J. Straub, Bestimmung der relativen Hydration der Ionen, Dissertation, Budapest 1923.

5 min mit einer Lösung von 3 *g* KJ in 10 *ccm* Wasser. Das ausgeschiedene Jod titrierten wir, nachdem die Lösung auf etwa 350 *ccm* verdünnt worden war, mit 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung zurück. In Abhängigkeit von der Menge des Oxins und des Kaliumbromats schied sich im Reaktionsgemenge der schon vorgangs erwähnte schwer lösliche Niederschlag aus, der auch nach dem Verdünnen der Lösung nicht verschwand. Waren die Konzentrationsverhältnisse richtig gewählt, so blieb die jodhaltige Lösung durchsichtig und niederschlagsfrei. In unseren Versuchen berücksichtigten wir nur die niederschlagsfreien Lösungen, da das ausgeschiedene Jod nur in diesen Fällen leicht gemessen werden kann. Die Ergebnisse sind in Tab. I (S. 389) zusammengefaßt. Aus ihr ist ersichtlich, bei welchen Oxin- und $KBrO_3$-Konzentrationen unter Einhaltung der oben angegebenen Versuchsbedingungen das Oxin anstandslos bestimmt werden kann. Noch anschaulicher ist dies aus dem Schaubild (Abb. 47) zu entnehmen, dessen Abszisse den Überschuß an 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung, in Prozenten ausgedrückt, darstellt, während auf der Ordinate die angewendete Menge an Oxin, in *mg* ausgedrückt, ersichtlich ist.

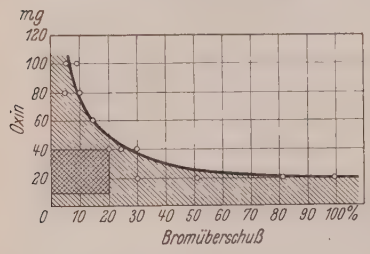


Abb. 47.

Wir bemerken, daß das Verhältnis derjenigen Mengen von Oxin und $KBrO_3$, bei denen unter Einhaltung der geschilderten Versuchsbedingungen das Oxin leicht bestimmt werden kann, aus dem Schaubild gut ersichtlich ist. Das Gebiet der ohne Ausscheidungen durchführbaren Titrationen stellt der gestrichelte Teil dar; das von uns empfohlene Gebiet ist kreuzweise gestrichelt.

Unter Berücksichtigung dieser Versuche schlagen wir zur Bestimmung von o-Oxychinolin folgendes Verfahren vor:

Bromatometrische Messung des o-Oxychinolins.

Man löst einen etwa 20—40 *mg* o-Oxychinolin entsprechenden Anteil des gewogenen Materials in dem beschriebenen Kolben von etwa 500 *ccm* Inhalt in wenig Salzsäure und macht mit Natronlauge schwach alkalisch. Als Indikator dient ein Stückchen Lackmuspapier. Man verdünnt dann mit Wasser auf etwa 50 *ccm*, löst in dem Reaktionsgemisch 0,5 *g* KBr auf und läßt aus einer Bürette so viel 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung hinzufließen, daß das Bromat mit einem 10—20%igen Überschuß vorliegt. Nun gibt man schnell 10 *ccm* konz. Salzsäure zu und verschließt den Kolben sofort. In den neben dem Stopfen befindlichen Kelch gibt man eine Lösung von 3 *g* KJ in 10 *ccm* Wasser. Das Reaktionsgemenge wird für 5 min ins Dunkle gestellt. Der Kolben wird, wenn nötig, etwas abgekühlt,

dann durch Öffnen des Stopfens KJ-Lösung in den Kolben gebracht. Dies gelingt leicht, da im Kolben infolge der Abkühlung Unterdruck herrscht. Der Kolbeninhalt wird heftig umgeschüttelt und mit 300 *ccm* Wasser verdünnt. Der Jodüberschuß wird nach Zusatz von Stärkelösung mit 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung zurückgemessen. Wird der in Abb. 46 (S. 387) dargestellte Kolben verwendet, so verfährt man wie folgt: Der Apparat wird vor dem Ansäuern verschlossen und in den Kelch so viel Wasser gegeben, daß der Hahn bedeckt ist; im Wasser werden etwa 0,5 *g* KJ

Tabelle I.

Oxin eingewogen	0,1 n-$KBrO_3$-Lösung verwendet	0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung verwendet	0,1 n-$KBrO_3$-Lösung zur Bromierung verbraucht	Oxin gefunden	
mg	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*mg*	%
12,00	3,34	0,07	3,27	11,87	98,92
12,00	10,00	6,72	3,28	11,906	99,22
12,00	3,69	0,40	3,29	11,943	99 53
20,00	7,07	1,59	5,48	19,893	99,46
20,00	8,26	2,78	5,48	19,893	99,46
20,00	9,98	4,48	5,50	19,965	99,80
20,00	10,95	5,48	5,47	19,857	99,28
40,00	13,20	2,19	11,01	39,967	99,92
40,00	13,65	2,70	10,95	39,748	99,37
40,00	14,20	3,21	10,99	39,895*	99,735
60,00	18,87	2,39	16,48	59,823*	99,705
80,00	23,06	1,08	21,98	79,79	99,735
80,00	24,17	2,20	21,97	79,75*	99,69
100,00	28,84	1,44	27,40	99,46	99,46
100,00	29,86	2,42	27,44	99,61*	99,61

* Wenig Niederschlag, der aber das Ergebnis nicht beeinflußte.

aufgelöst. Nachdem man den Hahn geöffnet hat, erzeugt man im Kolben durch Ansaugen oben mit dem Mund Unterdruck und verschließt den Kolben wieder. In den kleinen Behälter des Hahnes gibt man 10 *ccm* konz. Salzsäure und läßt diese in den Kolben fließen. Der Behälter wird mit Wasser einige Male nachgespült, sodann mit KJ-Lösung gefüllt (2,5 *g* KJ + 5 *ccm* Wasser). Des weiteren verfährt man wie oben beschrieben worden ist. Das o-Oxychinolin konnte nach dem beschriebenen Verfahren mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden. 1 *ccm* 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung entspricht 3,6277 *mg* o-Oxychinolin (Oxin).

Die Isolierung des o-Oxychinolins aus Arzneizubereitungen.

Wir fanden im Schrifttum kein Verfahren zur Isolierung des o-Oxychinolins aus Arzneizubereitungen. Seine Reinigung durch Wasserdampfdestillation ist jedoch als Patent geschützt[1]). Die analytische Verwertung dieser Eigenschaft wird aber durch das amphotere Verhalten der Substanz etwas erschwert: infolge der basischen Eigenschaften des Chinolins gibt es mit Säuren Salze und infolge des phenolischen Hydroxyls ist es in Laugen leicht löslich. Darum kann das o-Oxychinolin aus saurer oder alkalischer Lösung quantitativ nicht abdestilliert werden. Auf Grund unserer Versuche kann es jedoch bei bestimmter Wasserstoff-Ionen-Konzentration (etwa p_H 8) aus wäßriger Lösung ausgekocht werden, doch muß dafür Sorge getragen werden, daß das Reaktionsgemenge auch genügend Pufferungsvermögen besitzt, da die Neutralisation von o-Oxychinolinlösungen wegen des amphoteren Verhaltens des Oxychinolins schwierig ist.

Die Destillation wird in folgender Weise ausgeführt: Man wägt eine etwa 20—300 *mg* Oxin entsprechende Menge in einen 100 *ccm*-Kolben des Apparates von E. Schulek und G. Vastagh[2]) ein und löst sie, der Menge des Oxins entsprechend, in 10 *ccm* 0,1 n-, bezw. n-Salzsäure; das Lösen wird, wenn nötig, durch Aufkochen beschleunigt. Man kühlt ab, ergänzt auf 50 *ccm*, gibt 5 *g* krystallisiertes Natriumacetat oder krystallisiertes Kaliumnatriumtartrat sowie eine Glasperle und eine Messerspitze voll grobes Bimsstein-Pulver hinzu und verbindet den Kolben mit dem Aufsatz; der Schliff wird mit Wasser angefeuchtet. Sind 20—40 *mg* Oxin eingewogen worden, so kann als Vorlage gleich der Bromierungskolben von 500 *ccm* Inhalt dienen. Ist die Menge des Oxins größer, so dient ein 100—200 *ccm*-Meßkolben als Vorlage, und man nimmt zur Bromatometrie einen aliquoten Teil des Destillates. Der Kolbeninhalt wird auf ein Fünftel abdestilliert. Meistens ist dadurch schon die ganze Menge des Oxins abgetrieben; wenn nötig, kann man durch den kleinen Hahntrichter einigemal je 10 *ccm* Wasser nachgeben und weiter abdestillieren. Ein Teil des Oxins bleibt als Beschlag am Kühlrohr haften und kann am Ende der Destillation mit wenig Säure in die Vorlage gebracht werden.

Eine zweite Art der Isolierung ist das Ausschütteln aus gepufferter Lösung mit nicht mischbaren Lösungsmitteln. Das o-Oxychinolin ist in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff usw. gut löslich. Das letztere Verfahren kann mit Vorteil dann angewendet werden, wenn das o-Oxychinolin von mit Wasserdampf flüchtigen oder bei Siedetemperatur zersetzlichen Substanzen getrennt werden muß. Zuweilen müssen die

---

[1]) W. J. Stix, Russ. P. 30273; durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 768 (1934). — [2]) Diese Ztschrft. **84**, 167 (1931).

beiden Verfahren kombiniert werden. Man muß jedoch beachten, daß ein Teil des o-Oxychinolins sowohl aus stark saurer, wie auch aus alkalischer Lösung ausgeschüttelt werden kann. Sogenanntes Zurückschütteln mit schwach saurem oder alkalischem Wasser ist also unbedingt vorzunehmen. Das mit Chloroform der wäßrigen, gepufferten Phase entzogene o-Oxychinolin wird auch bromatometrisch gemessen. Die Chloroformlösung wird zu diesem Zweck mit 10 *ccm* n-Salzsäure geschüttelt, das Chloroform aus dem Gemenge abgetrieben und die salzsaure Oxinlösung bis zum Verschwinden des Chloroformgeruches erwärmt. Aus saurer Lösung verflüchtigt sich Oxin auch beim Erwärmen selbst in Spuren nicht. Weiter verfährt man wie beim Titrieren des Oxins angegeben worden ist.

Auch beim geschilderten Ausschüttelungsverfahren beträgt die Menge des einzuwägenden Oxins etwa 20—300 *mg*. Das Lösen und Puffern erfolgt gerade so wie beim Destillationsverfahren. Die etwa 50 *ccm* betragende Lösung wird — wenn nötig — abgekühlt und dann mit Chloroform in Anteilen von je 20 *ccm* ausgeschüttelt. Die gesammelten Chloroformanteile werden 2—3mal mit je 10 *ccm* saurer, bezw. alkalischer Flüssigkeit (siehe oben) zurückgeschüttelt. Ob das Ausschütteln vollständig gewesen ist, prüft man nach dem fünften oder sechsten Ausschütteln in einem kleinen Anteil der Chloroformlösung. Zum Nachweis sehr geringer Mengen des Oxins dient folgendes Verfahren[1]): Man diazotiert Sulfanilsäure und gibt zur alkalisch gemachten Lösung einige Tropfen der auf Oxin zu prüfenden Lösung. Das Gemenge wird in Gegenwart von Oxin rot.

Das Ausschüttelungs-Verfahren ist besonders dazu geeignet, das o-Oxychinolin von solchen Substanzen zu trennen, die ausgesprochen sauren oder basischen Charakter besitzen und dabei in organischen Solventien leicht löslich sind.

Im folgenden soll die Bestimmung des o-Oxychinolins in einigen Arzneizubereitungen besprochen werden.

Bestimmung von o-Oxychinolin neben Phenacetin. Das Phenacetin, bezw. dessen Zersetzungsprodukt das Phenetidin, ist mit Wasserdämpfen spurenweise flüchtig. Das Oxin kann also durch einfache Destillation nicht abgetrennt werden. Man verfährt am besten in der Weise, daß man das Oxin mit verdünnter, 1—2%iger Salzsäure aus dem Phenacetin herauslöst. Die vom Phenacetin abfiltrierte saure Lösung wird — Methylrot als Indikator — natronalkalisch gemacht, dann mit einigen Tropfen Salzsäure wieder angesäuert, auf 50 *ccm* ergänzt, mit 5 *g* kryst. Natriumacetat oder Kalium-Natriumtartrat gepuffert, endlich das Oxin nach dem beschriebenen Verfahren abdestilliert. Der Oxingehalt

[1]) F. Alten, H. Weiland und H. Loofmann, Angew. Chem. **46**, 668 (1933); vergl. diese Ztschrft. **96**, 92 (1934).

des Destillates wird bromatometrisch festgestellt. Das auf dem Trichter verbliebene und mit wenig 0,1 n-Salzsäure ausgewaschene Phenacetin wird getrocknet, in Äther gelöst und in einen tarierten Erlenmeyerkolben filtriert, der Äther verdunstet und der Rückstand bei 100° C getrocknet und gewogen.

Das Oxin kann vom Phenacetin auch durch Ausschütteln getrennt werden. Hierzu wird ein 20—40 *mg* Oxin entsprechender, gewogener Anteil des Pulvergemisches mit 15 *ccm* 3%iger Schwefelsäure versetzt und das Phenacetin 5mal mit je 20 *ccm* Chloroform oder Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Lösungsmittelanteile werden 2—3mal mit je 10 *ccm* 1%iger Schwefelsäure zurückgeschüttelt, diese vereinigten Waschflüssigkeiten wiederum mit 10 *ccm* Chloroform oder Äther ausgeschüttelt. Endlich werden die wäßrigen und die organischen Lösungsmittelanteile je für sich vereinigt. Nach dem Verjagen des organischen Lösungsmittels wägt man das Phenacetin gravimetrisch. Die saure Oxinlösung wird nach entsprechender Neutralisation und Pufferung destilliert und das Oxin bromatometrisch bestimmt.

Die Bestimmung von o-Oxychinolin neben Dimethylamidoantipyrin (Pyramidon) erfolgt am einfachsten mittels des Destillationsverfahrens. Da das Amidopyrin in vorschriftmäßig gepufferter Lösung unter Umständen spurenweise Zersetzung erleidet und die Zersetzungsprodukte mit dem Oxin übergehen, wird der Destillationsprozeß wiederholt. Bei der ersten Destillation dient dementsprechend als Vorlage ein Destillierkolben des Apparates von Schulek und Vastagh; das Destillat wird entsprechend gepuffert und das Oxin erneut abdestilliert, sodann bromatometrisch gemessen. Dem im Destillierkolben verbleibenden Rückstand entzieht man in einem Schütteltrichter das Amidopyrin, trocknet ihn nach Verdampfen des Chloroforms und wägt ihn. Betreffs oxydimetrischer Bestimmung des Amidopyrins verweisen wir auf die Arbeiten von E. Schulek und P. Menyhárth[1]), bezw. von A. Dózsa[2]).

Das Oxin kann von Sulfosalicylsäure schon durch einfache Destillation getrennt werden. Die schwach saure Lösung wird auf die beschriebene Art gepuffert und der Destillation unterworfen.

In Salben und Suppositorien kann das Oxin auf beide Arten bestimmt werden. So ist aus Glycerin-Gelée nach entsprechender Vorbereitung (Lösen, Puffern) das o-Oxychinolin durch einmalige Destillation abtrennbar. Kakaobutter und Öle halten jedoch das Oxin hartnäckiger zurück. In solchen Fällen destilliert man die wäßrige Phase auf 4—5*ccm* ab,

[1]) Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Értesitöje 8, 399 (1932); diese Ztschrft. **89**, 426 (1932). — [2]) Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Értesitöje **9**, 476 (1933); vergl. diese Ztschrft. **101**, 381 (1935).

gibt dann in den Destillierkolben 10 *ccm* Wasser nach und treibt auch diese über; dies wird noch 2mal wiederholt. Man verfährt zweckmäßig auch so, daß der gewogene Anteil des Suppositoriums oder der Salbe in einem Schütteltrichter in 20—25 *ccm* Petroläther gelöst und die Lösung mit 10 *ccm* 3%iger Schwefelsäure stark geschüttelt wird. Nach vollständiger Trennung der Flüssigkeitsschichten wird die wäßrige, das Oxin enthaltende Flüssigkeit in den Destillierkolben gegeben und der Petroläther noch 3mal mit je 10 *ccm* angesäuertem Wasser ausgeschüttelt und zum ersten Teil gegeben. Nach Neutralisation und Pufferung wird das Oxin abdestilliert. Geht man auf diese letztere Art vor, so genügt einmalige Destillation. Dieses Verfahren wandten wir bei solchen Suppositorien und Salben an, die neben Oxin Quecksilberoxycyanid, Borsäure und saures Chininsulfat enthielten. Nachdem das Oxin abdestilliert worden war, konnte das Chinin aus dem alkalisch gemachten Destillationsrückstand ausgeschüttelt und gravimetrisch gewogen werden.

Die Bestimmung von Oxin und Hexamethylentetramin nebeneinander war schon eine schwierigere Aufgabe. Das Hexamethylentetramin wird nämlich während des Destillationsprozesses zersetzt, und sein Zersetzungsprodukt, das Formaldehyd, kondensiert sich in der gepufferten Lösung mit dem Oxin zu einer grünen Verbindung. Schüttelt man hingegen mit Chloroform aus, so wird ein Teil des Hexamethylentetramins auch herausgelöst.

Die beiden Substanzen mußten daher auf folgende Weise bestimmt werden: Die Lösung des Untersuchungsmaterials, die auf die schon beschriebene Art vorbereitet und gepuffert worden war, wurde 5mal mit je 20 *ccm* Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroformlösungen schüttelte man 3mal mit je 10 *ccm* 5%iger Natriumacetat- oder Kaliumnatriumtartratlösung zurück. Diese Waschflüssigkeiten wurden vereinigt und sodann mit 2 *ccm* Chloroform ausgeschüttelt. Zu den vereinigten Chloroformlösungen gab man 10 *ccm* n-Salzsäure, schüttelte durch, destillierte das Chloroform ab und vertrieb dessen letzte Spuren durch Erwärmen. Im zurückbleibenden Rückstand wurde das Oxin bromatometrisch bestimmt. In den vereinigten wäßrigen Lösungen wurde das Hexamethylentetramin nach E. Schulek und V. Gervay[1]) ermittelt.

Man kann auch so verfahren, daß man das Oxin-Hexamethylentetramin-Gemenge zuerst mit Säure zersetzt und den Formaldehyd abdestilliert. Nach der Destillation kann das Oxin aus der entsprechend gepufferten Lösung abdestilliert werden. Doch darf in diesem Fall zur Zersetzung des Hexamethylentetramins keine Schwefelsäure verwendet werden, da die während der Destillation sich konzentrierende Schwefelsäure

[1]) Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Értesitöje 9, 26 (1933); diese Ztschrft. **92**, 406 (1933).

das Oxin zum Teil sulfoniert. Man wägt vom Oxin-Hexamethylentetramin-Gemenge so viel ab, daß das Hexamethylentetramin höchstens 0,1 *g*, das Oxin 20—40 *mg* beträgt. Die Substanz wird im 100 *ccm*-Destillierkolben des Apparates von E. Schulek und G. Vastagh[1]) mit 30 *ccm* n-Salzsäure und 2 *ccm* konz. Phosphorsäure versetzt; auch gibt man eine Glasperle und etwas grobes Bimssteinpulver hinzu. Die Schliffe werden mit konz. Phosphorsäure angefeuchtet. Als Vorlage dient ein Meßkolben von 200 *ccm* Inhalt, der etwas Wasser enthält. Das Kühlrohr taucht während der Destillation in die Flüssigkeit. Der Inhalt des Kolbens wird auf etwa

Tabelle II.

Oxin eingewogen *mg*	Beigemengte Substanz	*g*	Oxin gefunden *mg*	%	Art der Trennung
18,19	—	—	18,26	100,37	Unmittelbar titriert
18,19	—	—	18,30	100,57	
36,38	—	—	36,41	100,08	
36,38	—	—	36,45	100,17	
36,38	—	—	36,48	100,27	
72,78	—	—	73,00	100,33	
72,78	—	—	73,11	100,47	
18,19	—	—	18,26	100,37	Destillation
18,19	—	—	18,33	100,77	
36,38	—	—	36,48	100,28	
36,38	—	—	36,41	100,08	
72,78	—	—	72,82	100,05	
72,78	—	—	73,04	100,34	
36,38	—	—	36,48	100,28	Ausschüttelung mit Chloroform
36 38	—	—	36,48	100,28	
36,38	Amidopyrin	0,30	36,23	99,58	Destillation
36 38	,,	,,	36,37	99,98	
36,38	Hexamethylentetramin	0,50	36,48	100,28	Ausschüttelung mit Chloroform
36,38	,,	,,	36,59	100,58	
36,38	Chinin. sulf.	0,50	36,23	99,58	Destillation
36,38	,,	,,	36,16	99,39	
36,38	Acid. sulfosalicylicum	0,10	36,37	99,98	Destillation
36,38	,,	,,	36,41	100,08	
36,38	Ung. glycerini Ph. H. IV.	10,0	36,41	100,08	Destillation
36,38	,,	,,	36,45	100,17	
36,38	Butyr. cacao	2,0	36,59	100,55	Destillation
36,38	,,	,,	36,70	100,88	

[1]) Magyar Chemiai Folyóirat **37**, 3; diese Ztschrft. **84**, 167 (1931).

3 *ccm* abgetrieben, dann gibt man noch 2mal je 30 *ccm* n-Salzsäure in den Kolben und treibt diese über. Nach dem Abtreiben der Salzsäure darf die zurückbleibende Phosphorsäure nicht zu stark erhitzt werden, die Lösung muß also rein gelb bleiben. Eine Bräunung zeigt die teilweise Zersetzung des Oxins an. Hat man die Destillationen beendet, so wird das Destillat neutralisiert und der Formaldehyd nach E. Schulek und V. Gervay[1]) bestimmt. Betreffs Einzelheiten der Destillation

Tabelle III.

Vermengte Substanzen Art	Menge *g*	Gefundene Werte *g*	Art der Trennung
Phenacetin	0,3013	0,2983	Destillation
Amidopyrin	0,3020	0,3023	
o-Oxychinolin	0,03638	0,03594	
Phenacetin	0,3002	0,2967	Destillation
Amidopyrin	0,3000	—	
o-Oxychinolin	0,03638	0,03587	
Hexamethylentetramin	0,10482	0,1007	Destillation
o-Oxychinolin	0,03638	0,03583	
Hexamethylentetramin	0,10482	0,1044	Destillation
o-Oxychinolin	0,03638	0,03576	

Tabelle IV.

Angegebene Zusammensetzung der Arzneimischung	Einwage *g*	Gefundene Werte *g*	Gefundene Werte %	Art der Trennung
Acid. boric. 0,50 *g*	2,50	0,408		Destillation
o-Oxychinolin 0,05 *g*	—	0,403		
Chinin. bisulf. 0,10 *g* = mindest. 0,059 Chinin-Base		0,053		
Butyr. cacao ad 2,25 *g*				
Chinosol-Streupulver				
o-Oxychinolin 0,249 %	10,0	—	0,261	Herauslösen
Lanolin 1,996 %			—	
Ol. aether. 0,342 %			—	
Talcum venet. 87,431 %			—	
Magnes. carb. 9,982 %			9,75	

[1]) Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Érsesitöje **9**, 26 (1933); diese Ztschrft. **92**, 406 (1933).

verweisen wir auf die zitierte Arbeit. Der saure Rückstand im Destillierkolben wird unter Benutzung von Methylrot als Indikator mit 10%iger Natronlauge neutralisiert, dann mit einigen Tropfen Salzsäure wieder angesäuert. Die auf etwa 50 *ccm* ergänzte Lösung versetzt man mit 5 *g* kryst. Natriumacetat oder Kalium-Natriumtartrat, destilliert das Oxin und mißt es bromatometrisch.

Die in dieser Arbeit geschilderten Arbeitsverfahren wurden an reinem Oxin und an selbst hergestellten Gemischen erprobt. Die erhaltenen Resultate haben wir in den Tabellen I, II und III zusammengestellt. Die Tab. IV zeigt die Untersuchungsergebnisse der von der Chemischen Abteilung des Staatlichen Hygienischen Institutes, Budapest, geprüften Arzneispezialitäten und Arzneimittel.

Das p-Aminobenzolsulfonamid und seine quantitative Bestimmung.

Von

E. Schulek und **I. Boldizsár.**

Aus der chemischen Abteilung
des Königlich Ungarischen Hygienischen Institutes Budapest.

[Eingegangen am 15. Februar 1937.]

Die Einführung des Prontosils (4′-Sulfonamido-2-4-diaminoazobenzol), sowie des Prontosil „S" s (4′-Sulfonamidobenzol-azo-1-oxy-7-acetylaminonaphthalin-3-6-disulfonsaures Natrium) in die kausale Therapie der Streptokokkensepsis ist ein Verdienst von G. Domagk[1]) und seinen Mitarbeitern Mietzsch und Klarer. Neuerdings haben I. Trefouel[2]) und seine Mitarbeiter, dann G. A. H. Buttle, M. A. Gamb, W. H. Gray und Dora Stephenson[3]) festgestellt, daß das p-Aminobenzolsulfonamid — ein weniger toxisches Präparat als die Prontosile — sich sowohl peroral wie auch parenteral mit ausgezeichnetem Erfolg in Fällen von Streptokokkensepsis verwenden läßt. Seit dieser Feststellung steht das p-Aminobenzolsulfonamid im Mittelpunkt des Interesses.

Das p-Aminobenzolsulfonamid stellt weiße Krystalle mit dem Schmelzpunkt 165—166,5° C dar. Nach den Angaben seines ersten Herstellers P. Gelmo[4]) schmelzen die Krystalle schon bei 163° C. Nach N. L. Allport[5]) war bei einem von ihm hergestellten und gereinigtem Präparat ein Schmelzpunkt von 166,5° C zu beobachten. Unser aus

---

[1]) Deutsch. Med. Wochenschrft. **61**, 250 (1935). — [2]) Compt. rend. soc. de biologie **120**, 756 (1936). — [3]) Lancet **230**, 1286 (1936). — [4]) Journ. f. prakt. Chem. **77**, 369 (1908). — [5]) Quart. Journ. Pharm. Pharmacol. **9**, 560 (1936).

heißem Wasser umkrystallisiertes p-Aminobenzolsulfonamid schmolz bei 165° C. Bei 15° C löst sich 1 Teil p-Aminobenzolsulfonamid nach N. L. Allport[1]) in 240, bei 0° C in 632 Teilen Wasser. In heißem Wasser ist das Präparat gut löslich. Das p-Aminobenzolsulfonamid besitzt amphotere Eigenschaften: es löst sich sowohl in Säuren, als auch in Basen und läßt sich aus saurer oder alkalischer Lösung mit Chloroform oder Äther nicht ausschütteln. Der Träger des basischen Charakters ist seine Aminogruppe. Seine saure Eigenschaft ist durch die Sulfonamidgruppe bedingt, deren Wasserstoff leicht durch Alkalimetalle zu ersetzen ist. Nach unseren Versuchen liefert das p-Aminobenzolsulfonamid beim Bromieren ein gut definiertes Dibromsubstitutionsprodukt. Dieses Verhalten läßt sich zu seiner Bestimmung gut verwerten. Das Bromieren geschieht in einem 5—10%igen salzsauren Medium. In weniger saurer Lösung können auch andere Bromderivate entstehen. Der Bromüberschuß soll etwa 10—30% betragen. Die Bromierungsreaktion kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:

$$NH_2 . C_6H_4 . SO_2 . NH_2 + 2\,Br_2 = NH_2 . C_6H_2 . Br_2 . SO_2 . NH_2 + 2\,HBr.$$

In neutraler oder schwach saurer Lösung des p-Aminobenzolsulfonamids verursacht das Bromwasser einen weißen bis fleischroten Niederschlag. Diese Reaktion ist recht empfindlich. Diazotiert man das Präparat und kuppelt es nachher mit Phenolen, so entstehen gleichartige Farben, als ob die Reaktion mit Sulfanilsäure ausgeführt worden wäre. Allport[2]) hat die Grieß-Ilosvaysche Reaktion[3]) auch mit p-Aminobenzolsulfonamid anstatt mit Sulfanilsäure ausgeführt. Die Farben zeigten nur in Nuancen und in der Intensität eine Abweichung.

Nach P. Gelmo wird das p-Aminobenzolsulfonamid leicht in saurer oder alkalischer Lösung hydrolytisch gespalten. Wir erreichten aber einen vollständigen Zerfall in NH_3 und p-Sulfanilsäure nur in 70%iger Schwefelsäure. Dieses Verhalten kann auch als Bestimmungsverfahren, besonders in Gegenwart von Sulfanilsäure, gebraucht werden.

Die bromatometrische Bestimmung des p-Aminobenzolsulfonamids.

Die Einwage soll 30—80 *mg* p-Aminobenzolsulfonamid entsprechen. In einem Bromierungskolben[4]) von etwa 500 *ccm* Inhalt löst man die genau gewogene Menge p-Aminobenzolsulfonamid in wenig verdünnter Salzsäure und macht gleich mit Natronlauge alkalisch. Die Lösung ergänzt man auf etwa 50 *ccm* und versetzt aus einer Bürette mit so viel 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung, daß diese in 10—30%igem Überschuß vorhanden ist. Man löst 1 *g* KBr in dem Reaktionsgemisch, das dann in einem Guß mit 10 *ccm* konz. Salzsäure versetzt wird. Man verschließt den Kolben

[1]) Quart. Journ. Pharm. Pharmacol. **9**, 560 (1936). — [2]) a. a. O. — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **33**, 222, 223 (1894). — [4]) E. Schulek und O. Clauder, diese Ztschrft. **108**, 387 (1937).

sofort und gießt in den, den Glasstopfen umgebenden Kelch des Bromierungskolbens eine Lösung von 1 *g* KJ in 5—10 *ccm* Wasser. Nach 5 Minuten Stehenlassen im Dunkeln läßt man durch vorsichtiges Öffnen des Stopfens die KJ-Lösung in das Reaktionsgemisch fließen. Man schüttelt den Kolbeninhalt tüchtig durch und verdünnt auf etwa 350 *ccm*. Das ausgeschiedene Jod wird nun unter Verwendung von Stärkelösung als Indikator mit 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung gemessen. Jedes zur Bromierung verbrauchte Kubikzentimeter 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung zeigt 4,304 *mg* p-Aminobenzolsulfonamid an. Wenn man den Bromierungskolben von E. Schulek und O. Clauder[1]) verwendet, so verfährt man, wie es bei der Bestimmung von o-Oxychinolin beschrieben worden ist.

Die Untersuchungsergebnisse der bromatometrischen Bestimmung haben wir in der Tab. I zusammengestellt. Das beschriebene Verfahren

Tabelle I.

p-Aminobenzolsulfonamid eingewogen *mg*	0,1 n-$KBrO_3$-Lösung verwendet *ccm*	0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung zugegeben *ccm*	0,1 n-$KBrO_3$-Lösung verbraucht *ccm*	p-Aminobenzolsulfonamid gefunden *mg*	%	Abweichung %
25,66	8,00	2,02	5,98	25,73	100,3	+ 0,3
25,66	8,00	2,01	5,99	25,77	100,4	+ 0,4
25,66	8,00	2,01	5,99	25,77	100,4	+ 0,4
25,66	8,00	2,00	6,00	25,82	100,6	+ 0,6
25,66	8,00	2,02	5,98	25,73	100,3	+ 0,3
25,66	8,00	2,01	5,99	25,77	100,4	+ 0,4
27,10	8,00	1,67	6,33	27,24	100,5	+ 0,5
27,10	8,00	1,66	6,34	27,28	100,6	+ 0,6
27,10	8,00	1,66	6,34	27,28	100,6	+ 0,6
27,10	8,00	1,67	6,33	27,24	100,5	+ 0,5
98,56	28,00	4,95	23,05	99,19	100,6	+ 0,6
98,56	28 00	4,93	23,07	99,28	100,7	+ 0,7
98,56	28,00	4,93	23,07	99,28	100,7	+ 0,7
99,66	28,00	4,65	23,35	100,50	100,9	+ 0,9
99,66	28,00	4,67	23,33	100,40	100,8	+ 0,8
99,66	28,00	4,67	23,33	100,40	100,8	+ 0,8
0,6 *ccm**	9,00	2,14	6,86	29,52	98,4	—
„	9,00	2,08	6,92	29,78	99,3	—
„	9,00	2,14	6,86	29,52	98,4	—

* Injektionsflüssigkeit mit angeblich 50 *mg* p-Aminobenzolsulfonamid und 750 *mg* Äthylenglykol in 1,0 *ccm*.

[1]) a. a. O.

ist bei einem Injektionspräparat auch in Gegenwart von Äthylenglykol mit gutem Erfolg gebraucht worden.

Das p-Aminobenzolsulfonamid läßt sich in einer 5—10%igen schwefelsauren Lösung nach Zugabe von 1 *g* KBr mit 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung auch unmittelbar auf gelbe Farbe titrieren. Der Endpunkt ist in der Gegenwart von ausgeschiedenem weißen seidenglänzenden p-Aminodibrombenzolsulfonamid besonders gut zu erkennen. Die beim direkten Titrieren erhaltenen Werte fallen aber trotzdem zu niedrig aus.

Die Bestimmung des p-Aminobenzolsulfonamids auf Grund der Hydrolyse seiner Sulfonsäureamidgruppe.

Der genau gewogene — etwa 20—200 *mg* betragende — Anteil des p-Aminobenzolsulfonamids wird in dem Destillierkolben des Destillierapparates von E. Schulek und G. Vastagh[1]) unter Verwendung des angeschliffenen Rückflußkühlers mit 5 *ccm* 70%iger Schwefelsäure 1 Stde. lebhaft gekocht. Zur Verhütung des Stoßens gibt man eine Glasperle in die Lösung. Als Dichtungsmittel nimmt man konz. Schwefelsäure. Nach 1 Stde. werden Kühler und auch die Schliffe mit Wasser in den Destillierkolben gespült, dessen Inhalt auf etwa 50—60 *ccm* ergänzt wird. Man gibt eine Messerspitze voll grobes Bimssteinpulver und 1 Tropfen Methylrotlösung in den Kolben, trocknet den Kolbenschliff, der nun zwecks Abdichtung mit 1 Tropfen Paraffinöl beschmiert wird, und stellt den Destillierapparat zusammen. Als Vorlage dient ein Erlenmeyerkolben von 100 *ccm*, der mit einer entsprechenden Menge 0,02, bezw. 0,1 n-Säure beschickt worden ist. Man beginnt mit der Destillation. Der Boden der Vorlage wird sanft an das Kühlrohr gedrückt. Nachdem die Luft aus dem Destillierapparat durch Kochen ausgetrieben worden ist, was am Aufsteigen des Vorlageinhaltes in dem Kühlrohr zu erkennen ist, läßt man durch den Hahntrichter, dessen Ausflußrohr vor dem Beginn der Destillation mit Wasser gekühlt worden ist, eine 10%ige, ammoniakfreie Natronlauge vorsichtig so lange in den Destillierkolben zutropfen, bis die rote Farbe des Kolbeninhaltes gelb wird und dann noch 0,2—1,0 *ccm* dazu. Man destilliert $^2/_3$ der Flüssigkeit ab. Nun öffnet man den Hahn des leeren Trichters und beendet das Destillieren. Das Kühlrohr wird mit Wasser in die Vorlage abgespült, deren Inhalt dann gut ausgekocht (Bimssteinpulver!), abgekühlt und mit kohlensäurefreier 0,02 bezw. 0,1 n-Natronlauge in Gegenwart von Methylrot als Indikator titriert wird. 1 *ccm* 0.02 n-Säure = 3,4428 *mg*, 1 *ccm* 0,1 n-Säure = 17,214 *mg* p-Aminobenzolsulfonamid.

Die Tab. II enthält die mit dem beschriebenen Verfahren erhaltenen Werte.

---

[1]) Diese Ztschrft. **84**, 167 (1931).

Tabelle II.

p-Aminobenzolsulfonamid eingewogen *mg*	0,02 n-Schwefelsäure verwendet *ccm*	0,02 n-Natronlauge zugegeben *ccm*	0,02 n-Schwefelsäure verbraucht *ccm*	p-Aminobenzolsulfonamid gefunden *mg*	%	Abweichung %
20,14	10,00	4,11	5,89	20,28	100,7	+ 0,7
20,14	10,00	4,14	5,86	20,17	100,2	+ 0,2
20,14	10,00	4,13	5,87	20,21	100,3	+ 0,3
20,14	10,00	4,15	5,85	20,14	100,0	± 0
20,14	10,00	4,11	5,89	20,28	100,7	+ 0,7
20,14	10,00	4,14	5,86	20,17	100,2	+ 0,2
	0,1 n-Schwefelsäure *ccm*	0,1 n-Natronlauge *ccm*	0,1 n-Schwefelsäure *ccm*			
90,60	10,00	4,73	5,27	90,72	100,1	+ 0,1
91,10	10,00	4,68	5,32	91,58	100,5	+ 0,5
90,80	10,00	4,70	5,30	91,23	100,5	+ 0,5
244,20	20,00	5,64	14,36	247,20	101,2	+ 1,2
246,60	20,00	5,54	14,46	248,90	100,9	+ 0,9
244,70	20,00	5,62	14,38	247,50	101,2	+ 1,2

Die Bestimmung von Arsen und Antimon in organischen Verbindungen und Gemengen.

Von

E. Schulek und **R. Wolstadt.**

Aus der chemischen Abteilung
des Königlich Ungarischen Hygienischen Institutes Budapest.

[Eingegangen am 15. Februar 1937.]

E. Schulek und P. v. Villecz[1]) gaben im Jahre 1929 ein Verfahren an zur Bestimmung von Arsen in organischen Verbindungen und Gemengen. Dieses Verfahren, das sich gut bewährt hat[2]) und leicht ausführbar ist, wird oft zur Bestimmung des Arsengehaltes von Arzneimitteln, Arsenobenzolpräparaten, verwendet. Insbesondere besitzt es

[1]) Diese Ztschrft. **76**, 81 (1929). — [2]) Z. B. Spezialitätenkommission des Internationalen Apothekerbundes: Untersuchungsmethoden für Arzneispezialitäten, S. 41 (1932). — Nordiska Specialitetkommissionen: Analysmetoder, Häfte VI. Stockholm S. 9 (1930). — I. M. Kolthoff, Die Maßanalyse, II, 2. Aufl., S. 506 (1931).

den Vorteil, daß das Arsen auch in Gegenwart von Eisen ohne jegliches Trennungsverfahren unmittelbar bestimmt werden kann. E. Schulek[1]) hat die Brauchbarkeit der Methode sowohl im Makro- als auch im Mikroarbeiten dadurch wesentlich erleichtert, daß er das α-Naphthoflavon als reversiblen Substitutionsindikator in die Bromatometrie einführte. Hier möchten wir zugleich erwähnen, daß das Verfahren ohne Umgestaltung auch zur Bestimmung von Antimon in organischen Verbindungen und Gemengen geeignet ist.

Besonders die in der Lues-Therapie verwendeten Arzneimittel enthalten neben Arsen oft Antimon in organischer Bindung, doch kommen auch gelegentlich anderer Arzneiuntersuchungen oft Arsen und Antimon nebeneinander in organischen Gemengen vor. Nach der Zerstörung der organischen Substanz mit konz. Schwefelsäure und 30%igem Wasserstoffsuperoxyd trennen wir das Arsen durch Destillation vom Antimon. Auch zur Bestimmung des Arsen- und Antimongehaltes von Gesteinen und Mineralien ist unser Verfahren geeignet, da zu deren Aufschluß im Mikromaßstab die erwähnte H_2SO_4-H_2O_2-Mischung vorteilhaft zu gebrauchen ist.

Die Kenntnis der Trennungsmethoden des Arsens durch Destillation als bekannt voraussetzend, geben wir unser Verfahren im folgenden an. Betreffs Einzelheiten der Zerstörung, der Reduktion und der Titration verweisen wir auf die erwähnten Arbeiten von E. Schulek und P. v. Villecz, bezw. E. Schulek.

Ein gewogener Anteil[2]) der Substanz, der 1—40 *mg* Arsen, bezw. 2—80 *mg* Antimon enthalten kann, wird im Destillierkolben des Apparates von E. Schulek und G. Vastagh[3]) mit 2—5 *ccm* konz. Schwefelsäure und 30%igem Wasserstoffsuperoxyd zerstört; die Menge dieser Reagenzien hängt von der Art und Menge der zu zerstörenden Substanz ab. Mineralien können fein gepulvert gerade so aufgeschlossen werden wie die organischen Substanzen, doch darf die Einwage 0,1 *g* nicht überschreiten. Größere Mengen von Mineralien können dagegen auf die beschriebene Art nur schwer aufgeschlossen werden. Organische Substanz kann in Mengen von mehreren Grammen anwesend sein, nur muß man in diesem Fall mehr (10—20 *ccm*) Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd gebrauchen. Insbesondere am Anfang der Zerstörung achte man darauf, daß das Wasserstoffsuperoxyd in genügender Menge anwesend ist. Sollte sich die Flüssigkeit bräunen, so gebe man sofort H_2O_2 hinzu, sonst können in Gegenwart von Halogenen infolge Bildung flüchtiger Arsentrihalogen-

[1]) Diese Ztschrft. **102**, 111 (1935). — [2]) Das Wägen geschieht zweckmäßig in einer mit Hilfe von Schere und Pinzette aus einer Zigarettenhülse gefertigten Tüte. Das Papier darf auch während des Zurechtschneidens nicht mit der Hand berührt werden, da es sein Gewicht unter dem Einfluß der Handfeuchtigkeit verändert. — [3]) Diese Ztschrft. **84**, 167 (1931).

verbindungen Verluste auftreten. Gegen Siedeverzug gibt man 1 bis 2 Glasperlen in den Kolben. Viele organische Substanzen (z. B. Zucker) schäumen bei der Zerstörung stark. In solchen Fällen, insbesondere bei Zerstörung von größeren Mengen, verwendet man einen größeren Kjeldahlkolben (von 500 *ccm* Inhalt), gegebenenfalls einen Erlenmeyerkolben von 1000 *ccm* Inhalt und spült die Lösung nun nach erfolgter Zerstörung der Substanz in den Destillierkolben behufs Vertreibung der Schwefelsäure usw.

Es ist nicht gut möglich, eine genaue Beschreibung der Zerstörung zu geben; diese hängt von der Art der Substanz ab. Im 1000 *ccm*-Kolben lassen sich 20 *g* Mehl oder Zucker unschwer zerstören, besonders, wenn man die Zerstörung mit 100 *ccm* 20%iger Salpetersäure und 20 *ccm* Schwefelsäure einleitet. Oft ist es auch zweckmäßig, daß man die zu zerstörende Substanz zuerst mit Wasserstoffsuperoxyd oder mit Salpetersäure versetzt. Man setzt die Zerstörung im allgemeinen so lange fort, bis Schwefelsäuredämpfe auftreten und die Flüssigkeit dabei wasserhell bleibt und sich nicht bräunt. Arsenverbindungen des Kakodyltypus oder Arsenobenzolverbindungen muß man noch weiter zerstören[1]) und die sich nicht mehr bräunende Flüssigkeit noch $^1/_2$ Stde. lang im lebhaften Kochen erhalten, wobei man noch öfter, 6—8mal, je 1—2 *ccm* H_2O_2-Lösung hinzugibt.

Wurden zur Zerstörung mehr als 2 *ccm* Schwefelsäure verwendet, so muß diese unter lebhaftem Kochen und Einblasen eines Luftstromes in den Kolben auf etwa 2 *ccm* eingeengt werden. In das abgekühlte Reaktionsgemenge gibt man durch einen langstieligen Pulvertrichter 0,20 *g* Hydrazinsulfat und kocht noch 20 Minuten lebhaft.

Sind die Zerstörung und die Reduktion beendet, so wird das Arsen abdestilliert. Wir empfehlen hierzu den Apparat von Schulek und Vastagh[2]), dessen Destillierkolben man in den meisten Fällen auch zur Zerstörung verwendet. Die 2 *ccm* konz. Schwefelsäure enthaltende Lösung wird mit 5 *ccm* Wasser verdünnt, der Kolbeninhalt abgekühlt und mit 10 *ccm* 20%iger Salzsäure versetzt; dann werden 0,2 *g* Kaliumbromid darin aufgelöst. Auch eine Glasperle wird wieder hinzugegeben und dann der Kolben, nachdem man den Schliff mit konz. Schwefelsäure befeuchtet hat, mit dem Aufsatz verbunden. Als Vorlage dient ein Meßcylinder von 25 *ccm* Inhalt. Man destilliert etwa 5 *ccm* ab. Nun entfernt man die Flamme und gibt durch den Hahntrichter 5 *ccm* 20%ige Salzsäure in den Kolben und destilliert wieder 5 *ccm* ab. Dies wird noch einmal wiederholt.

Die im Destillierkolben verbleibende schwefelsaure Lösung enthält das Antimon in dreiwertiger Form. Zur Bestimmung des

[1]) Vergl. G. Friedländer, Apoth. Ztg. **44**, 528 (1929); vergl. diese Ztschrft. **80**, 317 (1930). — [2]) Diese Ztschrft. **84**, 167 (1931).

Antimons gibt man zum Kolbeninhalt 10—15 *ccm* Wasser, 0,2 *g* Kaliumbromid und — falls viel Antimon zugegen ist — 1 *g* Weinsäure. Man titriert nun, je nach der Menge des Antimons, mit 0,1 n- oder 0,01 n-$KBrO_3$-Lösung. Titriert man mit 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung, so benötigt man keinen Indikator; man titriert auf gelbe Farbe. Wird jedoch mit 0,01 n-Lösung titriert, so gibt man 2 Tropfen einer 0,5%igen alkoholischen α-Naphthoflavonlösung als Indikator hinzu. Die Arbeit von Schulek und Villecz gibt Aufschluß darüber, inwieweit die Gegenwart verschiedener Metalle die Bestimmung stört, bezw. wie die Störung behoben werden kann. Ist viel Eisen zugegen, so wird das ausgeschiedene Eisen III-sulfat nach Verdünnen auf ein kleines Filter abfiltriert. Das Filtrat entfärbt man mit Phosphorsäure und titriert so, wie wir es oben angedeutet haben.

Die Vorlage enthält alles Arsen. Ist dessen Menge groß, so wird das Destillat in einen 100 *ccm*-Erlenmeyerkolben gespült, auf etwa 50 *ccm* ergänzt, mit 0,2 *g* KBr versetzt und mit 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung titriert. Ein Indikator wird nicht verwendet, da nach unseren Erfahrungen viel Salzsäure die Empfindlichkeit des α-Naphthoflavons stört, indem es gechlort wird. Liegt viel Antimon vor, so enthält das Destillat zwar Spuren von Antimon, doch kann dieser Fehler bei viel Arsen vernachlässigt werden. Nach unseren Versuchen betrug die Menge des Antimons im Destillat maximal 0,07 *mg*!

Ist die Menge des Arsens klein und beträgt auch die des Antimons höchstens 6 *mg*, so genügt die angegebene einmalige Trennung, doch muß, falls man das Arsen mit 0,01 n-Lösung titriert, vor der Titration das etwa 15 *ccm* betragende Destillat von der Salzsäure befreit werden, da diese die Indikation des α-Naphthoflavons — wie oben erwähnt — stört. Der Inhalt des Meßcylinders wird zu diesem Zweck in einen 100 *ccm*-Kjeldahlkolben gespült, mit 5 *ccm* 30%igem Wasserstoffsuperoxyd und 2—3 *ccm* konz. Schwefelsäure versetzt und die Salzsäure bis zum Erscheinen von Schwefelsäuredämpfen verkocht; man gibt auch während des Kochens öfter einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd hinzu.

Das Arsen muß nun mit 0,2 *g* Hydrazinsulfat auf übliche Weise reduziert werden. Zum abgekühlten Reaktionsgemenge gibt man 10—15 *ccm* Wasser, 0,20 *g* KBr und titriert es im Zerstörungskolben selbst unter Zugabe von 2 Tropfen α-Naphthoflavonlösung als Indikator mit 0,01 n-$KBrO_3$-Lösung.

Enthält die zu untersuchende Substanz viel Antimon, doch wenig (nicht mehr als 6 *mg*) Arsen, so muß das Arsen noch einmal abdestilliert werden. Der Inhalt der Vorlage wird in einen Destillierkolben, der ein abgekühltes Gemisch von 2 *ccm* konz. Schwefelsäure und 5 *ccm* Wasser enthält, gegeben und mit 1—2 *ccm* Wasser nachgespült;

Tabelle I.

As, eingewogen in Form von As_2O_3	Verbrauchte $KBrO_3$-Lösung		As gefunden	Δ		Sb, eingewogen in Form von Brechweinstein	Verbrauchte $KBrO_3$-Lösung		Sb gefunden	Δ	
	Normalität						Normalität				
mg		*ccm*	*mg*	*mg*	%	*mg*		*ccm*	*mg*	*mg*	%
37,26	0,10n	9,94	37,26	± 0	± 0	73,05	0,10n	11,95	72,75	— 0,30	— 0,4
37,26	0,10n	9,96	37,33	+ 0,07	+ 0,2	73,05	0,10n	11,97	72,87	— 0,18	— 0,2
14,92	0,10n	4,00	14,99	+ 0,07	+ 0,5	73,05	0,10n	11,97	72,87	— 0,18	— 0,2
37,26	0,10n	9,95	37,30	+ 0,04	+ 0,1	21,92	0,10n	3,62	22,04	+ 0,12	+ 0,5
37,26	0,10n	9,85	36,92	— 0,34	— 0,9	2,19	0,01n	3,70	2,25	+ 0,06	+ 2,8
37,26	0,10n	9,94	37,26	± 0	± 0	2,19	0,01n	3,66	2,22	+ 0,03	+ 1,7
37,26	0,10n	9,90	37,11	— 0,15	— 0,4	0,00	0,01n	0,03	0,02	+ 0,02	—
1,11	0,01n	3,12	1,17	+ 0,06	+ 5,3	73,05	0,10n	12,01	73,11	+ 0,06	+ 0,1
1,11	0,01n	3,14	1,18	+ 0,07	+ 6,0	73,05	0,10n	12,00	73,05	± 0	± 0
0,00	0,01n	0,15	0,06	+ 0,06	—	36,52	0,10n	5,98	36,40	— 0,12	— 0,3
1,06	0,01n	2,85	1,07	+ 0,01	+ 0,9	1,85	0,01n	3,05	1,86	+ 0,01	+ 0,3
1,06	0,01n	2,90	1,09	+ 0,03	+ 2,8	1,85	0,01n	3,05	1,86	+ 0,01	+ 0,3
1,06	0,01n	2,84	1,06	± 0	± 0	6,19	0,01n	10,05	6,13	— 0,06	— 1,0
3,54	0,01n	9,44	3,54	± 0	± 0	1,85	0,01n	3,06	1,86	+ 0,01	+ 0,6

Tabelle II.

As, eingewogen in Form von Neosalvarsan	Verbrauchte $KBrO_3$-Lösung		[As] gefunden	Δ		Sb, eingewogen in Form von Brechweinstein	Verbrauchte $KBrO_3$-Lösung		Sb gefunden	Δ	
	Normalität						Normalität				
mg		*ccm*	*mg*	*mg*	%	*mg*		*ccm*	*mg*	*mg*	%
23,39	0,10n	6,25	23,43	+ 0,04	+ 0,2	61,91	0,10n	10,14	61,73	0,18	— 0,3
23,39	0,10n	6,24	23,39	± 0	± 0	61,91	0,10n	10,16	61,85	— 0,06	— 0,1
23,39	0,10n	6,24	23,39	± 0	± 0	6,19	0,01n	10,20	6,21	+ 0,02	+ 0,3
23,39	0,10n	6,26	23,46	+ 0,07	+ 0,3	6,19	0,01n	10,22	6,22	+ 0,03	+ 0,5
4,01	0,01n	10,72	4,01	± 0	± 0	6,19	0,01n	10,07	6,13	— 0,06	1,0
4,01	0,01n	10,62	3,98	— 0,03	— 0,9	6,19	0,01n	10,10	6,15	— 0,04	— 0,7
4,01	0,01n	10,60	3,97	— 0,04	— 1,0	61,91	0,10n	10,12	61,61	— 0,30	0,5
4,01	0,01n	10,60	3,97	— 0,4	— 1,0	61,91	0,10n	10,15	61,79	— 0,12	— 0,2

zum Kolbeninhalt fügt man einige Glasperlen sowie 0,2 *g* KBr und verbindet den Kolben mit dem Apparat. Als Vorlage dient derselbe Meßcylinder von 25 *ccm* Inhalt. Man destilliert 10 *ccm* Salzsäure ab, gibt noch 2mal nach Entfernen der Flamme je 5 *ccm* 20%ige Salzsäure in den Kolben und destilliert auch diese ab. Der Salzsäuregehalt des Destillates wird auf die oben beschriebene Weise entfernt und dann das Arsen mit 0,01 n-$KBrO_3$-Lösung titriert.

Wir prüften die Brauchbarkeit unseres Verfahrens zum Teil an durch Sublimation selbst gereinigtem Arsentrioxyd und 2mal umkrystallisiertem Brechweinstein, zum Teil an Gemischen von Neosalvarsan- und Brechweinsteinlösungen von bekanntem Arsen-, bezw. Antimongehalt. Die Ergebnisse zeigen die Tabellen I und II. Wir untersuchten auch einige Arsen-, bezw. Antimonmineralien. Es erwiesen sich Andorit ($PbS.Sb_2S_3$) und Antimonit (Sb_2S_3) als arsenfrei, Arsenopyrit ($FeAs_2 . FeS_2$) und Symplesit ($Fe_3As_2O_8 . 8\,H_2O$) als antimonfrei.

Apparat zur Extraktion der Kohlenhydrate bei der Mikroanalyse von Pflanzenstoffen.

Von

S. M. Strepkov.

Universität Samarkand, U. S. S. R.

[Eingegangen am 18. Dezember 1936.]

Die übliche Differenzierung des Kohlenhydratkomplexes, die man bei der Makroanalyse der Pflanzenstoffe anwendet, beruht darauf, daß der Untersuchungsstoff mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt wird. Sodann wird die Lösung filtriert und der Rückstand zur weiteren Behandlung von dem Filter in einen Kolben gebracht. Bei dieser Methode der systematischen Extraktion der Kohlenhydrate sind merkliche Verluste möglich, die besonders bei der Mikroanalyse fühlbar werden. Daher werden in diesem Fall die Kohlenhydrate zweckmäßigerweise in einem besonderen Apparat extrahiert.

Dieser besteht aus dem Extraktor A (Abb. 48, S. 407) von 30—35 *ccm* Inhalt, der durch das Heberrohr a mit dem Dampfableitungsrohr B verbunden ist. Das untere Ende des Rohres B besteht aus dem Schliff b, das obere Ende wird durch den Glasstopfen b_1 verschlossen. Der Oberteil des Rohres B ist durch ein Seitenrohr mit dem Kühler C verbunden. Im unteren Teil des Kühlerrohres befindet sich ein kleines Rückschlagventil c; daran schließt sich der Extraktor A an, während oberhalb des Ventils ein Seitenrohr zum Kugelkühler D abzweigt. Das Rohr d des Kugelkühlers wird mit einem Bunsenkolben verbunden, der mit einem Rück-

flußkugelkühler versehen ist; das Oberende dieses Rückflußkühlers ist mit einer Saugpumpe verbunden. In dem Extraktor A ist eine Glasextraktionshülse E angebracht, die mit Hilfe des Schliffes e gehalten wird. Am unteren Ende der Hülse ist das Glasfilter e_1 eingesetzt. Durch die Öffnung des eingeschliffenen Deckels a_1 des Extraktors geht die Glasstange des dreiflügeligen Rührers F hindurch.

Der Extraktor A wird in ein Glas H eingestellt, das als Wasserbad dient. Das Wasser in H wird mittels des elektrischen Wärmers K erwärmt. Dabei wird das Glas H auf das als Isolierschicht dienende Asbestplättchen L aufgestellt.

Das Extraktionsmeßkölbchen M von 100 *ccm* Inhalt wird mit Hilfe des Schliffes b mit dem unteren Ende des Dampfableitungsrohres B verbunden.

Der Apparat arbeitet in folgender Weise: Die zu untersuchende Substanz (1,0—0,5 *g*) wird in die Extraktionshülse E eingebracht, anschließend wird das Extraktionskölbchen M mit dem Lösungsmittel gefüllt und auf einem Wasserbad oder auf einem Drahtnetz erhitzt. Die Dämpfe des Lösungsmittels werden in dem Rückflußkühler C kondensiert, die Flüssigkeit fließt in die Extraktionshülse E ab. Dabei wird zur Erhöhung der Einwirkung des zur Extrahierung benutzten Lösungsmittels mit Hilfe des Rührers F gerührt. Wenn sich in der Hülse E eine genügende Menge Lösungsmittel angesammelt hat, so schließt man die Pumpe an. Dadurch wird das Ventil c geschlossen und es entsteht auf diese Weise in A ein Vakuum, so daß die Lösung aus E abgesaugt wird und in das Kölbchen M zurückfließt.

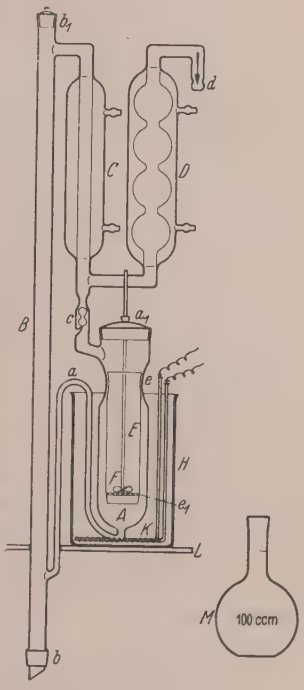


Abb. 48.

Durch das Vakuum fällt die Siedetemperatur des Lösungsmittels und die Dämpfe des Lösungsmittels kondensieren sich in dem Kugelkühler D. Nach dem Abstellen der Pumpe übt das Kondensat einen Druck auf das Ventil c aus, öffnet es und fließt in die Hülse E herab. Ein Teil der Dämpfe des Lösungsmittels kondensiert sich jedoch nicht in dem Kühler D; er wird in dem Bunsenkolben aufgefangen.

Die Extraktion kann bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden. Zu diesem Zweck kann das Wasserbad H durch elektrische

Heizung auf der gewünschten Temperatur gehalten werden; wenn die Extraktion bei gewöhnlicher Temperatur (15—16° C) ausgeführt werden soll, so füllt man das Wasserbad mit kaltem Wasser; die Isolierschicht L (von genügender Größe und Dicke) bewahrt das Wasser vor Erwärmung durch das darunter befindliche Extraktionskölbchen.

Eine Unterscheidungsreaktion zwischen Anabasinsulfat und Nicotinsulfat.

Von

S. A. Katz.

[Eingegangen am 23. Februar 1937.]

Anabasinsulfat gewinnt neben Nicotinsulfat eine immer größere praktische Bedeutung als Kontaktgift auf dem Gebiet der Schädlingsbekämpfung. Beide Produkte kommen als dunkle sirupähnliche Flüssigkeiten in den Handel und sind äußerlich weder nach Geruch noch nach Farbe zu unterscheiden.

Die meisten Erkennungsreaktionen des Nicotins gelten auch für das Anabasin. So lassen beide Lösungen folgende Eigenschaften erkennen:

1. bei Zusatz von Bariumchlorid entsteht ein weißer Niederschlag von Bariumsulfat;

2. beim Kochen mit Alkali entweichen Dämpfe, die rotes Lackmuspapier blau färben;

3. setzt man zu der zu untersuchenden Lösung einige Tropfen Formaldehyd und nach einigen Stunden 1 Tropfen konz. Salpetersäure, so tritt Rotfärbung ein (Reaktion von J. Schindelmeiser[1]);

4. mit Silicowolframsäure entsteht in salzsaurer Lösung ein weißer flockiger Niederschlag, der durch Alkalien zersetzbar ist.

Bis vor kurzem war keine sichere Unterscheidungsreaktion zwischen beiden Alkaloiden bekannt. Erst A. G. Sokolow[2]) zeigte, daß Kieselfluorwasserstoffsäure ein ausgezeichnetes Reagens sowohl zum qualitativen Nachweis als auch zur quantitativen Bestimmung des Anabasins darstellt. In Methylalkohol gibt Anabasinsilicofluorid einen charakteristischen krystallinen Niederschlag. Nicotinlösungen bleiben dagegen klar.

Wir konnten nun feststellen, daß auch die bekannte Roussinsche Reaktion[3]) nur für das Nicotin positiv ausfällt. Versetzt man die ätherischen Lösungen des Nicotins mit dem gleichen Volumen ätherischer Jodlösung, so entsteht ein Niederschlag oder eine Trübung, und allmählich bilden sich im geschlossenen Reagensglas lange rubinrote Nadeln des Perjodids $C_{10}H_{14}N_2 \cdot J_2 \cdot HJ$. Anabasinlösungen bleiben dagegen klar.

Moskau, Institut für Düngemittel und Schädlingsbekämpfung.

[1]) Pharm. Zentralhalle **40**, 703 (1899). — [2]) Chem. Pharm. Industrie (russ.) Nr. 3, 162 (1935). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **42**, 232 (1903).

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner.

Auf ein neues Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure aus Schwefelwasserstoff hat kürzlich W. Siecke[1]) aufmerksam gemacht. Dieses kann vor allem bei der Steinkohlendestillation, Braunkohlenschwelerei, der Erdgasgewinnung u. a. m. Anwendung finden, bei denen zwangsläufig Schwefelwasserstoff anfällt. Das Prinzip dieses Verfahrens ist folgendes. Der Schwefelwasserstoff wird in einer Verbrennungskammer mit überschüssiger Luft gemischt und bei etwa 750—800° an einer Schamotteoberfläche verbrannt. Die Verbrennungsabgase mit einem Gehalt von 4—7% Schwefeldioxyd und 5—8% Sauerstoff werden mit einer Temperatur von etwa 400° in einen Kontaktofen eingeleitet, der einen Vanadinkatalysator enthält; das Schwefeldioxyd wird hierbei mit einer Ausbeute von etwa 98% in Schwefeltrioxyd umgewandelt. Die Gase treten daraufhin mit etwa 350° in einen Röhrenkondensator ein, in dem bei 80—100° infolge des hohen Wasserdampfgehaltes des Gases eine wasserklare 86—90%ige Schwefelsäure anfällt. Deren Reinheit ist so groß, daß sie nach entsprechender Verdünnung als Akkumulatorensäure Verwendung finden kann. Bei den beiden bis jetzt in Betrieb befindlichen, nach diesem Verfahren arbeitenden Anlagen wird der Schwefelwasserstoff in den Abschwaden der Ammoniumsulfatsättiger verarbeitet; ihre Leistung beträgt 1, bezw. 6 t Schwefelsäure je Arbeitstag. H. Brückner.

Innere Adsorption. Für seine Theorie der Übertragung der Oberflächenstörungen in das Innere der Realkrystallsysteme hat D. Balarew[2]) in Gemeinschaft mit Wera Christoforowa neues experimentelles Beweismaterial erbracht. Dieses erhielten die genannten Forscher durch direkte Ausmessungen der Wasserdampfspannung im System $BaCl_2 . 2\,H_2O \rightleftarrows BaCl_2 . H_2O + H_2O$ in reinem Zustand und im Gemisch mit verschiedenen anderen Salzen. Daraus ergibt sich, daß bestimmte Oberflächenstörungen sich weiter von der gestörten Stelle in das Innere der Realkrystallsysteme übertragen können und daß das Gleichgewicht im Krystallzustand im allgemeinen bei seiner kolloiddispersen Struktur vorliegt.

Untersuchungen über die Übertragung der Oberflächenveränderungen in das Innere der Krystallsysteme haben D. Balarew, K. Andreew, E. Zankowa und P. Damowa[3]) durchgeführt. Die entsprechenden Bestimmungen wurden durch Aufnahme der Erhitzungskurven von Calciumcarbonat in Mischung mit verschiedenen Schwermetalloxyden vorgenommen. Einzelheiten hierüber sind in der Originalarbeit nachzulesen. H. Brückner.

[1]) Chem. Fabrik **8**, 415 (1935). — [2]) Ztschrft. f. physik. Chem. B **30**, 152 (1935). — [3]) Kolloid-Ztschrft. **72**, 25 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1650 (1935).

Die freie Beweglichkeit von Blei-Ionen in amikroskopischen Krystallen von Bleisulfat haben I. M. Kolthoff und C. Rosenblum[1]) durch Bestimmung des Verteilungsgleichgewichtes von Thorium B in Bleisulfat und der überstehenden Lösung untersucht. Die Bestimmungen wurden mit Sulfatproben von verschiedenem Alterungszustand durch längeres Schütteln durchgeführt. Dabei ergab sich, daß das sich einstellende Gleichgewicht vollkommen reversibel ist, wenn nicht in der Lösung ein hoher Bleinitratüberschuß sich befindet, der die Gleichgewichtseinstellung behindert. Mit gealtertem Bleisulfat wird ferner die erforderliche Zeitdauer der Gleichgewichtseinstellung erheblich verlängert. Die im Bleisulfat enthaltenen Blei-Ionen sind kurze Zeit nach der Fällung zunächst noch vollkommen frei beweglich und können somit an dem kinetischen Austausch teilnehmen. Erst mit zunehmender Alterung erfolgt ein Übergang von amikroskopischen zu mikroskopischen Krystallen, verbunden mit einer gleichzeitigen Verringerung der Größe der inneren Oberfläche. H. Brückner.

Die Dissoziationskonstante des Calciumhydroxyds hat G. Kilde[2]) auf folgendem Wege bestimmt. Zunächst wurde das Löslichkeitsprodukt des Calciumjodats in Wasser und in verschiedenen Alkalichloriden sowie in Natronlauge und Kalkwasser bestimmt. Aus den letzteren Werten wurde daraufhin die Konzentration an Calcium- und Hydroxyl-Ionen berechnet und daraus schließlich die Dissoziationskonstante des Calciumhydroxyds ermittelt, wobei jedoch erhebliche Fehlermöglichkeiten bestehen. Im Anschluß daran wurde die Calcium-Ionen-Konzentration einiger Zuckerkalklösungen bestimmt. Infolge der sauren Natur des Zuckers und der Neigung der Saccharat-Ionen zu einer Komplexbildung mit Calcium-Ionen ist die Calcium-Ionen-Konzentration in diesen Lösungen viel geringer als die Gesamtcalcium-Konzentration; sie beträgt nur 2—8% der letzteren. H. Brückner.

Für die Prüfung von Flammenfärbungen hat A. R. Clark[3]) folgendes Verfahren unter Verwendung von Reagensgläsern vorgeschlagen. Das zur Hälfte mit Wasser gefüllte Reagensglas wird in die salzsaure Probelösung getaucht und daraufhin vorsichtig über einer nichtleuchtenden Flamme erhitzt. Die Empfindlichkeit der Flammenfärbung soll für Zinn beispielsweise 1.10^{-5} *g/ccm*, für Blei, Silber, Mangan, Calcium, Natrium etwa 1.10^{-3} *g/ccm* betragen und damit der Methode unter Verwendung eines Platindrahtes überlegen sein. H. Brückner.

Bei der Stickstoffbestimmung in Nitraten nach Th. Arnd[4]) scheidet sich nach kurzer Destillationsdauer ein feiner roter Schlamm ab, der an den Gefäßwandungen hochklettert und zu einer Verminderung der Destillationsgeschwindigkeit zwingt. Nach einer Mitteilung von W. Classen[5]) kann dieses Schäumen durch Zugabe geringer Mengen irgend-

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **56**, 1658 (1934). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **218**, 113 (1934). — [3]) Journ. chem. Education **12**, 242 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2094 (1935). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **57**, 196 (1918). — [5]) Chem. Ztg. **59**, 857 (1935).

eines Sulfates vollkommen verhindert werden. So genügt beispielsweise ein Zusatz von 0,5% Magnesiumsulfat zur Magnesiumchloridlösung. Die Sulfatzugabe ermöglicht ferner ein genaues Erkennen des Destillationsverlaufs und erleichtert die Reinigung des Kolbens. H. Brückner.

Über die physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten beim Kationenumtausch im Mineralboden haben kürzlich F. Alten und B. Kurmies[1]) eingehend berichtet. Die wesentlichste Grundlage für derartige Untersuchungen und deren Auswertung stellt eine genaue Ermittlung der Summe S der austauschbaren Basen, der Sorptionskapazität, dar. Der quantitative Verlauf des Kationenaustausches wird dabei durch Behandlung des Bodens mit steigenden Mengen 0.1 n-Ammoniumchloridlösung bestimmt, wobei jedoch die Menge des ausgetauschten Kations stets größer ist als die des eingetauschten. Mit aus diesem Grunde können daher mathematische Formulierungen den Kationenaustausch niemals genau erfassen. Ebenso gilt die von P. Vageler[2]) aufgestellte Gleichung für die Hygroskopizität $Hy = \frac{T - 0{,}5\,(Ca + Mg)}{2{,}25}$, in der T die gesamte Sorption $S + H$ bedeutet, nur für Böden, die im wesentlichen Calcium- und Magnesiumsalze enthalten und keine wesentlichen Mengen löslicher Salze oder Humus. Ferner wurde bei der experimentellen Untersuchung der Beziehung zwischen Benetzungswärme und Hydratation festgestellt, daß beide nicht symbath gehen. Eine Prüfung der Frage des Aluminiumaustausches in sauren Böden ergab, daß das Aluminium in den Sorptionskomplexen ionogen gebunden ist und direkt gegen Kationen von Neutralsalzen austauscht. H. Brückner.

Eine ausführliche Beschreibung einer Apparatur für die katalytische Dehydrierung von Alkoholen hat vor einiger Zeit B. B. Corson[3]) gegeben. Die Zuführung des Alkohols erfolgt hierbei zwecks Konstanthaltung des Flüssigkeitsvolumens mittels einer capillaren Spirale von 5 *cm* Höhe und 40 *cm* Länge. H. Brückner.

Ein handliches Gerät zur Kohlensäurebestimmung in Carbonaten hat kürzlich H. B. Kellog[4]) angegeben. Bei diesem Apparat wird der Gehalt an Kohlensäure in der üblichen Weise nach Austreiben des Kohlendioxyds mit Salzsäure als Gewichtsdifferenz ermittelt. Das Austreiben der letzten Reste Kohlendioxyd wird jedoch nicht durch Erwärmen, sondern durch Einleiten eines von Kohlendioxyd befreiten Luftstroms durchgeführt. Der Versuchsfehler soll bei diesem Gerät 0,05% nicht überschreiten. H. Brückner.

Ein Verfahren für mikroskopische Arbeiten bei tiefen Temperaturen hat S. Erk[5]) mitgeteilt. Die bisher sich ergebenden Schwierigkeiten, daß die Oberfläche des Objektivs oder des Objekts durch Tau- oder

[1]) Angew. Chem. **48**, 584 (1935). — [2]) Kationen- und Wasserhaushalt des Mineralbodens (1932). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 297 (1934). — [4]) Chemist-Analyst **24**, Nr. 2, 4 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2850 (1935). — [5]) Physik. Ztschrft. **36**, 451 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1919 (1935).

Reifbildung undurchsichtig wird, fallen fort, da die gefährdeten Grenzflächen sich in einer vollkommen wasserfreien Atmosphäre befinden. Diese wird in einem Kühlkörper zwischen dem Mikroskoptisch und dem Objektträger durch Verdunstung von verflüssigten Gasen erzeugt. Der untere Teil des Mikroskops befindet sich außerdem bis über das Objektiv mit dem Kühlkörper zusammen in einem Vakuum-Mantelgefäß. Mit dieser Vorrichtung können mikroskopische Untersuchungen oder auch photographische Aufnahmen im polarisierten Licht bei Temperaturen bis zu —120° durchgeführt werden. H. Brückner.

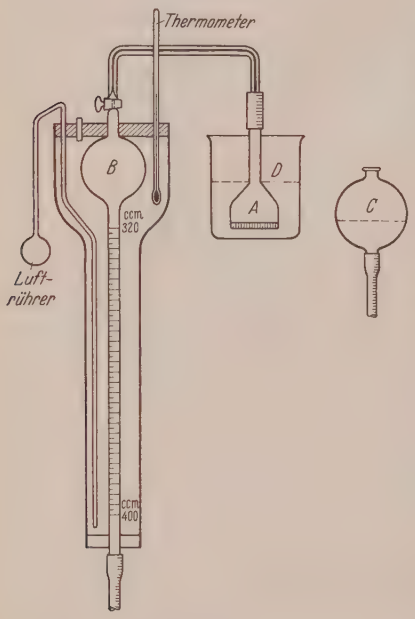


Abb. 49.

Für die Wertbestimmung von metallischem Magnesium, Aluminium oder Zink durch Messung des bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure entwickelten Wasserstoffs hat R. H. Kray[1]) die Verwendung eines Geräts folgender Art (Abb. 49) empfohlen. Das Eudiometer B von 400 *ccm* Inhalt, bei dem die letzten 80 *ccm* auf 0,1 *ccm* unterteilt sind und das sich in einem Wassermantel befindet, steht über eine Capillare in Verbindung mit einem trichterförmigen Gefäß, das mit der Glasfritte A abschließt. Das Eudiometer steht durch einen Gummischlauch ferner in Verbindung mit dem Niveaugefäß C. In A wird eine Metallmenge, die etwa 300 *ccm* Wasserstoff entwickelt, eingefüllt; durch Eintauchen des Trichters in ein verdünnte Schwefelsäure enthaltendes Gefäß D wird die Wasserstoffentwicklung eingeleitet. Durch Heben, bezw. Senken von D kann die Geschwindigkeit der Gasbildung in beliebigen Grenzen verändert werden. Schließlich erreicht man durch Heben und Senken des Niveaugefäßes C ein Umspülen der Metallprobe mit frischer Säure. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird das gebildete Gasvolumen abgelesen und unter Berücksichtigung von Temperatur und Druck auf Normalbedingungen umgerechnet. So kann der Reinheitsgrad des untersuchten Metalls ermittelt werden. H. Brückner.

Bei einer Nachprüfung des magneto-optischen Analysenverfahrens nach F. Allison[2]) stellte H. G. Mac Pherson[3]) nur für Schwefel-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 250 (1934). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **91**, 35 (1933). — [3]) Physical Rev. **47**, 310 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1064 (1935).

kohlenstoff ein Intensitätsminimum fest. Dieses entsprach jedoch nicht dem von F. Allison angegebenen, scharf ausgeprägten Minimum, sondern war flach und breit.

Das Gerät für die photographische Aufnahme der Minima bei der magneto-optischen Analyse haben G. Hughes und R. Goslin[1]) wie folgt abgeändert. Das analysierende Nicolsche Prisma wurde durch ein Wollastonsches Prisma ersetzt und dieses dabei so angeordnet, daß die beiden Lichtstrahlen in einer horizontalen Ebene liegen. Das polarisierende Nicolsche Prisma wird nunmehr so lange gedreht, bis die beiden das Wollastonsche Prisma verlassenden Lichtstrahlen nahezu die gleiche Intensität aufweisen. Vor dem letzteren Prisma befindet sich ferner ein enger Spalt, dessen Bild auf einer photographischen Platte aufgenommen werden kann. Ein derartiges Spaltbild besteht somit aus zwei scharfen Linien, die mit einem gewöhnlichen Mikrophotometer untersucht werden. Zahlreiche experimentelle Prüfungen der Methode zeigten, daß diese in jeder Weise der von F. Allison angegebenen Empfindlichkeit und Spezifität für die einzelnen Elemente entspricht. H. Brückner.

Ein wichtiges Hilfsmittel für die Untersuchung von Staub stellt nach einer Mitteilung von E. Stach[2]) das Mikroskop dar, das Prüfungen im auffallenden und durchscheinenden Licht, bei Hell- und Dunkelfeldbeleuchtung und auch mit polarisiertem Licht ermöglicht. Hierfür sind besondere Geräte von den maßgebenden optischen Firmen, wie von Busch, Leitz, Zeiss und Fueß geschaffen worden. Für die Mikrophotographie derartiger Präparate hat sich vor allem das „Panphot" der Firma Leitz, Wetzlar, als geeignet erwiesen, mit dem sehr bequem Staubteilchen unter Öl beobachtet und photographiert werden können. Hinsichtlich der Wiedergabe von Anschliffbildern von Flugschlackenkügelchen und von Kohlenstaub muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. H. Brückner.

Die Anforderungen an Glas für die Herstellung von Gasglühlichtgeräten hat S. F. Dunkley[3]) zusammengestellt. In Bezug auf Einzelheiten der einzelnen Prüfmethoden muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. Die Gläser werden dabei in drei Gruppen unterteilt: 1. Gläser für Preßgaslampen und elektrische Glühbirnen, 2. Gläser für gewöhnliches Gasglühlicht mit geringerer thermischer Beanspruchung und 3. Gläser, die nur kleinen Temperaturschwankungen unterworfen sind. H. Brückner.

Einen Beitrag zur Streichfähigkeitsmessung von Farben hat kürzlich W. H. Droste[4]) veröffentlicht. In Weiterführung einer früheren Arbeit[5]) konnte nunmehr gezeigt werden, daß sich aus der Fließfestigkeit und

[1]) Physical Rev. **47**, 317 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1064 (1935). — [2]) Ztschrft. Ver. Deutsch. Ing. **79**, 513 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2554 (1935). [3]) The Gas World **104**, Nr. 2690, 172 (1936). — [4]) Chem. Fabrik **7**, 249 (1934). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **102**, 312 (1935).

dem reziproken Wert für die Steifigkeit eine neue Konstante, die „Verstreichbarkeit" ableiten läßt, die tatsächlich das wiedergibt, was der Maler zur Beurteilung einer Farbe benötigt. H. Brückner.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

C. Mahr.

Alkalien. Zum Nachweis des Kaliums neben Ammonium und allen anderen Kationen, mit Ausnahme von Rubidium und Caesium, gibt Ch. N. Potschinok[1]) folgende Methode an: Die zu prüfende Lösung wird mit dem halben Volumen 40%iger Formalinlösung versetzt, worauf unter Umschwenken 2 n-Natriumcarbonatlösung bis zur alkalischen Reaktion gegen Phenolphthalein zugegeben wird. Ein entstehender Niederschlag wird abfiltriert. Das Filtrat (ohne Waschwasser) wird mit Essigsäure angesäuert und mit 10%iger wäßriger Lösung von $Na_3[Co(NO_2)_6]$ versetzt. Bei Anwesenheit von Kalium, Rubidium oder Caesium fallen die gelben Kobaltnitrite dieser Elemente aus.

Zur Schnellbestimmung des Kaliums empfiehlt K. Nowak[2]), das Kalium im Zentrifugenglas mit Natriumkobaltinitrit zu fällen und nach dem Zentrifugieren den Kaliumgehalt der Probe aus der Höhe des Niederschlags zu ermitteln.

Zur Mikrobestimmung des Natriums in 0,1 *ccm* Blut, 0,5 *ccm* trichloressigsaurem, proteinfreiem Serum oder Plasma sowie in Urin oder Fäces fällt A. P. Weinbach[3]) das Natrium in 20% Trichloressigsäure enthaltender Lösung mit Zink-Uranylacetat[4]), zentrifugiert nach Zusatz von Alkohol und wäscht mit Aceton nach. Dann löst man den Niederschlag in 50 *ccm* Wasser und titriert aus einer Mikrobürette mit 0,02 n-Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator nach der Gleichung:

$$(UO_2)_3ZnNa(CH_3COO)_9 + 8\,NaOH = 3\,(UO_2)(OH)_2 + Zn(OH)_2 + 9\,CH_3COONa.$$

A. Naundorf[5]) weist darauf hin, daß weder die Fällung mit Magnesium-Uranylacetat noch die Bestimmung als Pyroantimonat bei Düngemitteln vom Typus des Rhenaniaphosphates zu richtigen Natriumwerten führt. Erfahrungsgemäß weichen daher die im Schrifttum angegebenen Natriumwerte bei diesen Stoffen häufig vom wirklichen Gehalt erheblich ab.

Nach W. van Tongeren[6]) wird die Ausführung der Alkalibestimmung in Gesteinen[7]) bei Anwendung der Methode nach J. Lawrence Smith erheblich erleichtert, wenn man das abgewogene Gesteinspulver

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **8**, 524 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1922 (1936). — [2]) Przemysl Chem. **18**, 509 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2982 (1935). — [3]) Journ. of Biol. Chem. **110**, 95 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1060 (1936). — [4]) St. Rusznyák und Ella Hatz, diese Ztschrft. **90**, 186 (1932). — [5]) Chem. Ztg. **59**, 995 (1935). — [6]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **218**, 252 (1934). — [7]) Vergl. diese Ztschrft. **105**, 60 (1936).

unter Alkohol in der Achatreibschale weiter zerkleinert, dann Salmiak hinzufügt, mit Alkohol benetzt, gut mischt und schließlich auch das Mischen mit Calciumcarbonat unter Befeuchten mit Alkohol ausführt. Diese nach der Vorschrift von Lawrence Smith eingewogene Mischung wird dann in einen Platintiegel übergeführt, im Trockenschrank getrocknet, geglüht und in der üblichen Weise weiter verarbeitet. Der Vorteil dieser Arbeitsweise liegt darin, daß man ein Verstäuben von Substanz vermeidet, daß die Mischung weniger voluminös ist als sonst und sich leicht in den Tiegel überführen läßt. Außerdem verhindert der Alkohol eine fallweise Oxydation während des Zerreibens. Die Anwendung von Wasser für diesen Zweck ist aus verschiedenen Gründen nicht empfehlenswert.

Zur Bestimmung der Alkalien in Feldspaten hat E. W. Koenig[1]) die bekannte Methode von J. J. Berzelius dadurch abgewandelt, daß er mit Flußsäure ohne Zusatz von Schwefelsäure abraucht. Da hierbei nicht alle Kieselsäure als Silicotetrafluorid entweicht, so wird der Rest durch Calciumhydroxyd als Silicofluorid gefällt. Ebenso fällt man alles Fluorid als Calciumfluorid, ferner Aluminium, Eisen und Magnesium als Hydroxyde durch den Calciumoxydzusatz aus. Die nach der unten beschriebenen Methode erhaltenen Werte für die Alkalien zeigen sehr gute Übereinstimmung mit den nach der Methode nach Lawrence Smith erhaltenen Zahlen. Als Reagenzien werden gebraucht: reinste 48%ige Flußsäure, eine Lösung von 100 *g* reinem Ammoniumcarbonat in 80 *ccm* Ammoniak (D 0,9), die auf 500 *ccm* verdünnt ist, eine gesättigte Lösung von calciumfreiem Ammoniumoxalat und reinstes, alkalifreies Calciumoxyd, das man aus reinem Calciumcarbonat dadurch erhalten kann, daß man dieses mehrfach mit destilliertem Wasser auszieht und dann zum Oxyd verglüht. Zur Durchführung der Analyse verfährt man wie folgt: Man wägt etwa 0,5 *g* der getrockneten und durch ein 150 Maschen-Sieb gegebenen Substanz in einen Platintiegel von etwa 75 *ccm* Fassungsvermögen ein. Nach dem Befeuchten mit Wasser fügt man 10 *ccm* Flußsäure hinzu und dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Den Rückstand nimmt man mit Wasser auf und führt Lösung und ungelöste Bestandteile restlos in einen 100 *ccm*-Kochbecher über, der vorher mit etwa 2,5 *g* Calciumoxyd beschickt worden ist. Unter Umrühren kocht man 5 min lang und filtriert dann durch ein dichtes Filter in eine 300 *ccm* fassende Porzellan- oder Platinschale. Den aus Hydroxyd und Fluorid bestehenden Niederschlag wäscht man mehrfach mit kochendem Wasser aus und verwirft ihn dann. Zum Filtrat fügt man 25 *ccm* Ammoniumcarbonatlösung und dampft zur Trockne ein. Nach dem Aufnehmen in möglichst wenig Wasser fügt man wieder 15 *ccm* Ammoniumcarbonatlösung zu und läßt $^1/_4$ Stde. lang stehen. Nun filtriert man durch ein dichtes Filter und wäscht den Niederschlag mit wenig kaltem Wasser aus. Das Filtrat versetzt man mit 4 Tropfen Ammoniumoxalatlösung und läßt es unbedeckt 1 Stde. lang stehen, indem man es fast bis zum Kochen erhitzt. Dadurch dampft es auf etwa 50 *ccm* ein. Man filtriert durch ein

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 7, 314 (1935).

gehärtetes Filter in eine Platinschale und wäscht das Filter sorgfältig mit möglichst wenig 1%iger Ammoniumoxalatlösung nach. Das Filtrat säuert man mit Salzsäure an, worauf man auf dem Wasserbad vollständig eindampft. Nun vertreibt man die Ammonsalze durch mäßiges Erhitzen, wobei man darauf achtet, daß die Temperatur unterhalb dunkler Rotglut bleibt, und löst die geschmolzenen Salze nach dem Erkalten in wenig Wasser, wobei man vom Ungelösten abfiltriert und das Filtrat in einem gewogenen Platintiegel auffängt. Nach dem Ansäuern mit einigen Tropfen Salzsäure raucht man wieder ab und verjagt den Rest der Ammonsalze. Die geschmolzenen Alkalichloride können dann gewogen und weiterhin nach den üblichen Methoden getrennt werden. Wenn es nicht auf äußerste Genauigkeit ankommt, können auch die Chloride schon nach dem ersten Verjagen der Ammonsalze gewogen werden, worauf man löst, filtriert und das meist 0,5—1 *mg* betragende Gewicht des unlöslichen Rückstandes abzieht.

Vorschriften für die Bestimmung aller Alkalimetalle geben R. C. Wells und R. E. Stevens[1]) in einer ausführlichen Arbeit an. Die Vorschriften sollen besonders auch zur Bestimmung von Lithium, Rubidium und Caesium in Mineralien dienen. Die Methode beruht auf der Anwendung von Platinchlorwasserstoffsäure, mit deren Hilfe die Alkalimetalle in die beiden Gruppen Li und Na einerseits und K, Rb und Cs andrerseits getrennt werden, ferner auf dem Gebrauch von Alkohol-Äthergemisch zur Trennung von Li und Na und zur Extraktion des Rb- und Cs-Chlorids aus dem Kaliumchlorid[2]) und schließlich auf der Trennung des Kaliums und Rubidiums vom Caesium durch Ammoniumsulfat. An besonderen Reagenslösungen werden gebraucht: Eine alkoholische Ammoniumsulfatlösung, hergestellt durch Auflösen von 1 *g* Ammoniumsulfat in 20 *ccm* Wasser und Versetzen mit 100 *ccm* 95%igem Alkohol. Nach dem Filtrieren gibt man zum klaren Filtrat, das etwa 0,54 *g* Salz in 100 *ccm* enthält, einige Krystalle Ammoniumsulfat, um die Lösung gesättigt zu halten. Ferner eine Waschflüssigkeit, die in gleicher Weise bereitet wird, außerdem jedoch einen Zusatz von 0,16 *g* Ammoniumchlorid vor dem Zufügen des Alkohols erhält. Die Trennung der Alkalien wird in der ammonsalzfreien Chloridlösung vorgenommen, wie sie durch den Aufschluß nach Lawrence Smith oder durch die vorher besprochene Arbeitsweise von E. W. Koenig[3]) erhalten wird. Zur Kontrolle werden die gesamten Alkalichloride gewogen. Dann wird in bekannter Weise die Kaliumgruppe (K, Rb, Cs) mittels Platinchlorwasserstoffsäure gefällt, wobei Lithium und Natrium besonders sorgfältig zu entfernen sind. Die Chloroplatinate werden gewogen und dann wieder in die Chloride übergeführt, indem man das Platin mit heißer verdünnter Ameisensäure ausfällt. Ebenso wird die chloroplatinhaltige Natrium-Lithiumlösung 2mal mit etwas Ameisensäure eingedampft und dann filtriert. Zur Trennung des Lithiums vom Natrium benutzen die Autoren die Methode von

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 439 (1934). — [2]) W. Strecker und F. O. Diaz, diese Ztschrft. **67**, 321 (1925/26). — [3]) a. a. O.

S. Palkin[1]) in einer kleinen Abänderung: Man dampft die Chloridlösung, die Li und Na enthält, in einem kleinen, etwa 30 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen zur Trockne, löst unter Erwärmen in 0,4 *ccm* Wasser auf und fügt nach dem Erkalten 0,01 *ccm* konz. Salzsäure und 5 *ccm* absoluten Alkohol hinzu. Unter Umschütteln versetzt man nun mit 15 *ccm* Äther, läßt 15 min lang stehen und filtriert durch einen gewogenen Filtertiegel. Mit einem Gemisch aus 1 Teil Alkohol und 4 bis 5 Teilen Äther wäscht man aus und wägt das Natriumchlorid im Tiegel sowie das Lithium nach dem Abrauchen des Filtrats mit Schwefelsäure als Sulfat. Eine zweimalige Durchführung der Trennung ist meist nicht erforderlich. Die Trennung des Rubidiums und Caesiums vom Kalium erfolgt nach der Methode von W. Strecker und F. O. Diaz[2]) in folgender Weise: Das Chloridgemisch wird in einem 30 *ccm* großen Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen auf dem Dampfbad oder im Trockenofen bei 106° abgedampft. Den Rückstand löst man in 0,4 *ccm* Wasser und sättigt mit Chlorwasserstoff. Nun fügt man 10 *ccm* Alkohol, der ebenfalls mit HCl-Gas gesättigt worden ist, hinzu und filtriert unter schwachem Saugen durch ein Glasfilter. Man wäscht mit 2 *ccm* eines Gemisches von absolutem Alkohol und Äther. Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand nach ganz schwachem Glühen gewogen. Beträgt das Gewicht nicht mehr als 0,6 *mg*, so ist nur etwas Kaliumchlorid in Lösung gegangen und kein Rubidium und Caesium vorhanden. Sind jedoch diese Elemente anwesend, so wiederholt man die Trennung und fügt nun zu den gewogenen trockenen Chloriden des Caesiums und Rubidiums 0,1 *ccm* einer 5%igen Ammoniumsulfatlösung. Nach dem Lösen setzt man tropfenweise und langsam unter Rühren aus einer Bürette 5 *ccm* der beschriebenen alkoholischen Ammoniumsulfatlösung hinzu. Kalium- und Rubidiumsulfat fallen aus, Caesium bleibt in Lösung. Man läßt $^1/_2$ Stde. lang unter gelegentlichem Umrühren stehen, dann filtriert man durch einen Filtertiegel und wäscht Gefäß und Niederschlag 3mal mit je 0,5 *ccm* der erwähnten Waschlösung aus. Das Filtrat wird in einem Platintiegel aufgefangen, zur Trockne gebracht, wobei man zweckmäßig etwas Ammoniumsulfat und Alkohol zusetzt; weiterhin werden die Ammonsalze abgeraucht und schließlich wird das erhaltene Caesiumsulfat im bedeckten Tiegel gewogen. Berechnet man das erhaltene Caesium als Chlorid und zieht diesen Wert von dem Gewicht der nach der Extraktion des Kaliumchlorids erhaltenen Chloride ab, so ist die Anwesenheit von Rubidium zu erwarten, falls der Gewichtsunterschied mehr als 0,6 *mg* für jede Extraktion beträgt. (Jede Extraktion bringt etwa 0,6 *mg* gelöstes Kaliumchlorid ins Filtrat.) In diesem Falle muß man das Ausziehen des Kaliumchlorids fortsetzen, solange noch Rubidium in Lösung geht. Dieser Extrakt enthält dann den Rest des Rubidiums und eine kleine Menge Kalium. Diese beiden Elemente trennt man dadurch, daß man die Chloridlösung mit etwas Platinchlorwasserstoffsäure fast zur Trockne verdampft, dann mit 5 *ccm* 15%igem Alkohol verrührt, filtriert und mit 95%igem Alkohol

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **56**, 446 (1917). — [2]) Diese Ztschrft. **67**, 321 (1925/26).

nachwäscht. Dabei geht das Kaliumchloroplatinat in Lösung, während das entsprechende Rubidiumsalz ungelöst bleibt. Der andere Teil des Rubidiums ist bereits vorher (zusammen mit Spuren Kalium) durch Behandlung mit Ammoniumsulfat vom Caesium getrennt worden und kann daher in diesem Niederschlag in gleicher Weise bestimmt werden.
C. Mahr.

Silicatanalyse. M. O. Lamar, W. M. Hazel und W. J. O'Leary[1]) machen auf einige Fehlerquellen bei der Silicatanalyse nach J. Lawrence Smith aufmerksam. Vor allem ist auf genügende Pulverfeinheit der Substanz zu achten; schwer aufschließbare Silicate sind durch ein 200 Maschen-Sieb zu treiben. Es ist ferner zweckmäßig, das Calciumcarbonat und das Ammoniumchlorid sehr sorgfältig, am besten in einer Kugelmühle, zu mischen, ehe man die Substanz hinzugibt. Ferner ist auf die richtige Temperatur zu achten. Nach dem Abrauchen des Ammoniumchlorids soll die „Schmelze" mit dem heißesten Teil eines Mékerbrenners auf etwa 1000—1100° gebracht und $1^1/_2$ Stde. dabei belassen werden. Es ist unnötig, der Probe einen Untergrund oder eine Decke von reinem Calciumcarbonat zu geben, denn die Verfasser konnten auch ohne diese Vorsichtsmaßnahme nie eine Verflüchtigung von Alkali feststellen. Beim Auflösen des Reaktionsgemisches soll man zuerst nur 2 *ccm* heißes Wasser hinzugeben und 10 min lang stehen lassen. Schließlich machen die Verfasser noch auf die Störung durch Magnesium aufmerksam, das sich meist in den Blindproben befand. Die Alkalichloride müssen also stets auf Magnesium geprüft werden. C. Mahr.

Mineralanalyse. M. Rey und J. Thonus[2]) beschreiben eine Arbeitsweise, mit deren Hilfe entschieden werden kann, ob fein gemahlene Mineralien durch mechanische Aufbereitungsverfahren angereichert werden können oder nicht. Die Methode kann dort angewendet werden, wo die mikroskopische Beobachtung keine Anhaltspunkte über die Verteilung des technisch wertvollen Bestandteiles ergibt, und ist eine weitere Anwendung des von M. Nießner[3]) entwickelten Abdruckverfahrens. Sie ist von den beiden Autoren besonders an einem Serpentin erprobt worden, der mehr oder weniger mit Garnierit beladen war. Zur Untersuchung wird das feingemahlene und gesiebte Material auf einer 9×12 *cm*-Glasplatte gleichmäßig verteilt und 12—24 Stdn. lang einer Atmosphäre von konz. Chlorwasserstoffgas ausgesetzt. Dadurch entsteht um jedes nickelhaltige Korn ein kleiner Tropfen Nickelsalzlösung. Legt man nun eine zweite, mit dimethylglyoximhaltiger Gelatine bedeckte Platte auf, so bildet sich nach kurzer Zeit über jedem Nickelsalztröpfchen ein Fleck von rotem Nickel-Dimethylglyoxim. Das Ergebnis bezieht man am besten auf ein Vergleichspräparat, das man sich aus nickelfreiem Serpentin und Garnierit herstellt, wobei man die feingemahlenen Anteile mischt und bei 500° mit etwas Natriumsilicat calciniert.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 429 (1935). — [2]) Rev. Métallurgie [8] **10**, 89 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 2319 (1934). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **94**, 120 (1933).

Die Kohlenstoffbestimmung durch Verbrennung mit Phosphorsäure-Chromsäuregemisch[1]) wird von B. E. Dixon[2]) in etwas abgeänderter Form angewendet, um den Kohlenstoff in bituminösen Mineralien zu bestimmen. Weil beim Erhitzen mit der Oxydationsflüssigkeit leicht unvollständig oxydierte Stoffe und Kohlenoxyd entweichen können, schaltet Dixon hinter das erste Oxydationsgefäß noch ein zweites, durch das die Gase hindurchstreichen müssen. Eine zweckmäßige Anordnung zeigt die Abbildung 50. Zur Durchführung der Analyse wägt man die Substanz in das Gefäss A ein und läßt durch die Pipette C 40 *ccm* Phosphorsäure (D 1,75) hinzufließen. Durch Erwärmen treibt man das aus Carbonaten entwickelte Kohlendioxyd aus und führt es mit einem Strom durchgesaugter CO_2-freier Luft in der üblichen Weise in die Absorptionsgefäße über, die an das abgebildete leere U-Rohr angeschlossen sind. Dann werden 40 *ccm* Phosphorsäure, die 4 *g* Chromsäure und 0,1 *g* Quecksilberoxyd gelöst enthalten, in das Gefäß B eingefüllt, während man zu der Flüssigkeit in A ebenfalls 4 *g* Chromsäure, jedoch kein Quecksilberoxyd, gibt. Man saugt langsam Luft durch den Apparat und erhitzt allmählich das Gefäß B. Wenn die Flüssigkeit in B fast am Sieden ist, wird auch das Gefäß A, zuerst mit einer ganz kleinen Flamme, angeheizt. Gegen Ende der Analyse wird A etwa $^1/_4$ Stde. lang stärker erhitzt. Nach Beendigung des Versuches wird mit dem Durchsaugen der Luft ausgesetzt und die Apparatur abgeschaltet. Wenn beide Destilliergefäße abgekühlt sind, wird weiter Luft hindurchgeleitet, solange noch die Absorptionsgefäße an Gewicht zunehmen. Die vom Verfasser mitgeteilten Analysenergebnisse zeigen, daß trotz der zweimaligen Oxydation bei manchen Substanzen die erhaltenen Werte einige Zehntelprozent niedriger liegen als der durch trockene Verbrennung ermittelte Kohlenstoffgehalt.

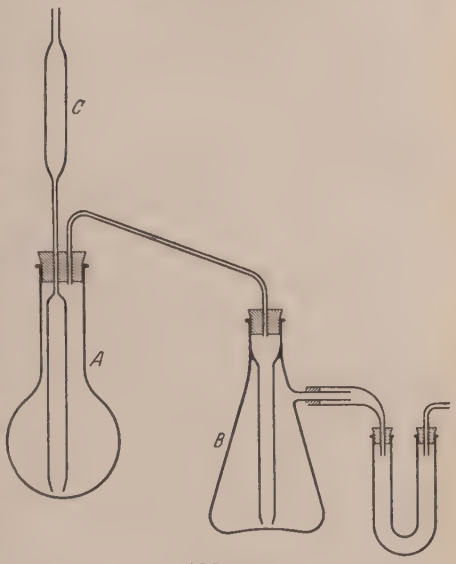


Abb. 50.

A. F. Smethurst[3]) beobachtete, daß einige Epidote ihr Wasser selbst bei längerem Erhitzen auf 1000° nicht vollständig abgeben. So fand er bei einem Epidot von Aberdeen durch Trocknen bis

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **44**, 568 (1905). — [2]) Analyst **59**, 739 (1934). — [3]) Mineral Mag. Journ. mineral. Soc. **24**, 173 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3415 (1935).

100^0 0,14% Wasser, beim Erhitzen auf 1000^0 0,29% Wasser, während eine Schmelze mit Natriumwolframat einen Gehalt von 1,25% Wasser ergab. Der Verfasser vermutet daher, daß der Wasserstoff im Epidotgitter als Säurewasserstoff gebunden ist.

Zur Fällung der Phosphorsäure in phosphathaltigen Silicaten wird Molybdat in die Analyse eingebracht. Zur raschen und sicheren Entfernung des Molybdatüberschusses schlägt A. Lassieur[1]) vor, in der salpetersauren, molybdathaltigen Lösung die Sesquioxyde und den größten Teil des Calciums durch Ammoniak-Ammoniumcarbonat auszufällen, den Niederschlag durch Salzsäure aufzulösen und das mitausgefallene Molybdän aus der nunmehr salzsauren Lösung durch Schwefelwasserstoff zu entfernen. Im Filtrat können dann Eisen und Aluminium in der üblichen Weise bestimmt werden. Noch einfacher kann man verfahren, wenn die Phosphorsäure gegenüber dem Eisen und Aluminium nur in geringen Mengen vorhanden ist. Beträgt das Gewicht der Phosphorsäure weniger als $^1/_{10}$ desjenigen der Sesquioxyde, so fällt man ohne vorhergehende Phosphorsäureabscheidung das Eisen und Aluminium in der üblichen Weise. Dabei wird die Phosphorsäure vollständig mit ausgefällt, ohne daß Calciumphosphat mitgerissen wird. Man glüht den Niederschlag und wägt die Summe der Oxyde $+ P_2O_5$. Nach dem Aufschluß durch Schmelzen mit Bisulfat bestimmt man in einem Teil das Eisen, in einem anderen Teil die Phosphorsäure nach den bekannten Methoden. C. Mahr.

Zum Nachweis der Blausäure, die aus der angesäuerten Lösung durch einen Luftstrom in Natronlauge übergeführt wird und darin mit Hilfe der Berlinerblaureaktion nachzuweisen ist, dient ein kleiner Apparat, den L. J. Curtman und S. M. Edmonds[2]) beschreiben. C. Mahr.

Zur indirekten Kohlensäurebestimmung verwendet F. Vojir[3]) an Stelle von Salzsäure Überchlorsäure. Mit dieser lassen sich auch Kalium- oder Thalliumcarbonate bei mäßigem Erwärmen restlos zersetzen. Die Verwendung der Überchlorsäure für diesen Zweck ist übrigens schon von anderer Seite[4]) vorgeschlagen worden. C. Mahr.

Bestimmung von Ferrocyanid. In Ergänzung ihrer früheren Arbeit[5]) teilen F. Burriel und P. Sierra[6]) mit, daß die zur Titration von Ferrocyanid unter Verwendung von Benzidinacetat als Indikator benutzte Bichromatlösung zweckmäßig 150 *ccm* 2 n-Salzsäure enthalten soll. Worauf diese Mengenangabe bezogen ist, geht aus dem Chemischen Zentralblatt nicht hervor. Man wird also bei dieser Titration und bei der Anwendung dieser Methode zur Zinkbestimmung (Fällung des Zinks mittels einer auf $ZnSO_4$ gestellten Kaliumferrocyanidlösung und Rücktitration des Ferrocyanidüberschusses) auf die passende Acidität achten müssen. C. Mahr.

[1]) Ann. Chim. anal. appl. [2] **16**, 197 (1934). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 121 (1935). — [3]) Chem. Listy Vědu Prûmysl **28**, 299 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2703 (1935). — [4]) C. Mahr, diese Ztschrft. **97**, 93 (1934). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **96**, 125 (1934). — [6]) An. Soc. Espan. Fis. Quim. **32**, 87 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 3090 (1934).

Nitrat und Nitrit. Bestimmung von Nitrat nach Arnd. Bekanntlich können Nitrate in schwach alkalischer Lösung zu Ammoniak reduziert werden, wenn man nach den Angaben von Th. Arnd[1]) dazu eine Kupfer-Magnesiumlegierung oder den leicht herstellbaren Kupfer-Zink-Staub benutzt. In einer neuen Veröffentlichung mit H. Segeberg zusammen weist Th. Arnd[2]) nochmals auf einige Fehlermöglichkeiten hin: Es muß bei seinem Verfahren fast bis zur Trockne destilliert werden, ferner muß, falls nicht carbonatfreies Magnesiumoxyd verwendet ist, das Destillat zur Austreibung der Kohlensäure vor der Titration aufgekocht und wieder abgekühlt werden, und schließlich darf sich der Kupfer-Zink-Staub bei der Darstellung nicht erwärmt haben. In der erwähnten Veröffentlichung wird eine Herstellungsweise beschrieben, die diese Erwärmung sicher vermeidet und folgendermaßen durchgeführt wird: Man löst 2,5 *g* $CuCl_2 . 2\,H_2O$ in 200 *ccm* Wasser und versetzt unter kräftigem Umschütteln, möglichst gleichmäßig verteilt (sehr wichtig!), mit 100 *g* Zinkstaub. Dann wird sofort durch eine Porzellannutsche abfiltriert, zunächst mit wenig Wasser und daraufhin 2—3mal mit Aceton ausgewaschen. Nach dem Absaugen wird der Kupfer-Zink-Staub zum Trocknen flach ausgebreitet.

Der übliche Nachweis der Salpetersäure mittels der Ferrosulfat-Stickoxyd-Anlagerungsverbindung, der gewöhnlich in der Form der Ringreaktion durchgeführt wird, kann nach Ph. Osswald[3]) auch zur colorimetrischen Bestimmung kleiner Salpetersäuremengen dienen, wenn man in stark schwefelsaurer Lösung die Reduktion der Salpetersäure durch Sulfit bewirkt, so daß das in starker Schwefelsäure nur wenig lösliche Ferrosulfat voll zur Bildung der Anlagerungsverbindung zur Verfügung steht. Zur Durchführung der Bestimmung stellt man sich eine Ferrosulfat-Bisulfitlösung her, indem man 25 *ccm* technische Bisulfitlauge von 38° Bé mit 10%iger Ferrosulfatlösung ($FeSO_4 . 7\,H_2O$) auf 250 *ccm* auffüllt. Von der auf Salpetersäure zu untersuchenden Schwefelsäure gibt man 50 *ccm* in einen Standcylinder mit flachem Boden, setzt 2 *ccm* der Reagenslösung hinzu, mischt gut durch, erhitzt im Wasserbad 2 min lang auf 100°, kühlt in fließendem Wasser ab und vergleicht mit gleichartig hergestellten Proben bekannten Nitratgehaltes, die etwa in der Abstufung 0, 0,5, 1, 2, 5 und 10 *mg* HNO_3 auf 100 *ccm* vorrätig gehalten werden. Starke Schwefelsäure verdünnt man auf etwa 70% H_2SO_4-Gehalt; liegt der Nitratgehalt höher als 10 *mg* HNO_3 in 100 *ccm*, so verdünnt man mit salpetersäurefreier 70%iger Schwefelsäure bis auf diesen Gehalt. In gleicher Weise kann man auch geringe Mengen von Nitraten oder Stickoxyden in anderen technischen Produkten bestimmen. Abweichungen in der Farbtiefe treten dabei besonders bei Anwesenheit von Chloriden auf. Zu den Vergleichsproben sind daher auch entsprechende Mengen Chlorid zuzusetzen.

Nach den Untersuchungen von H. Bennett und H. F. Harwood[4]) kann man Nitrite dadurch genau bestimmen, daß man die Nitritlösung

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **90**, 158 (1932). — [2]) Angew. Chem. **49**, 166 (1936). — [3]) Angew. Chem. **49**, 153 (1936). — [4]) Analyst **60**, 677 (1935).

aus einer Pipette unter die Oberfläche von eingestellter Cerisulfatlösung einfließen läßt, die mit etwas 4 n-Schwefelsäure angesäuert worden ist. Der Überschuß des Cerisulfates wird mit Ferrosulfatlösung unter Verwendung von Erioglaucin als Redoxindikator zurücktitriert. Man kann diese Methode auch zur Bestimmung kleiner Kaliummengen heranziehen, wenn man den aus 0,1—1 *mg* Kalium entstandenen Kaliumkobaltinitrit-Niederschlag in einem Gemisch von 10 *ccm* einer 0,01 n-Cerisulfatlösung und 4 *ccm* 4 n-Schwefelsäure unter Erhitzen auflöst, nach dem Abkühlen mit einem kleinen Überschuß von 0,02 n-Ferrosulfatlösung versetzt und dessen Überschuß mit Cerisulfat und Erioglaucin zurücktitriert. M. B. Donald[1]) fand bei einer Nachprüfung der ursprünglichen Devardaschen Vorschrift über die Reduktion der Nitrate, daß, abweichend von der Originalvorschrift, die besten Ergebnisse erzielt werden, wenn man zur Reduktion von 1 *g* Nitrat 3 *g* Devardascher Legierung und 2 *g* NaOH in etwa 250 *ccm* Wasser anwendet.

Die Esterifizierungsmethode nach W. M. Fischer und A. Schmidt[2]) hat I. J. Schaferstein[3]) als Mikromethode zur Bestimmung kleiner Nitritmengen ausgearbeitet. Allerdings wurden im Durchschnitt nur 93% der angewendeten Nitritmengen wiedergefunden.

Nitratnachweis. P. G. Popow[4]) versetzt die auf Nitrat zu prüfende Lösung mit dem gleichen Volumen gesättigter α-Naphthylaminlösung. Unterschichtet man nun mit dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure, so entsteht an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten eine Rotviolettfärbung. Die Erfassungsgrenze ist 25 γ in 1 *ccm* Lösung; andere Oxydationsmittel, insbesondere Nitrite, Bichromate und Ferrisalze, stören die Reaktion.

Über die elektrometrische Bestimmung des Nitrat- und Nitritstickstoffs ist im Chemischen Zentralblatt eine Arbeit von J. Valmari[5]) erwähnt. Da in dem Bericht nichts über die angewendeten Elektroden usw. angegeben ist, sei diese Arbeit hier nur erwähnt. Ferner sei noch auf eine Veröffentlichung von K. Lesničenko[6]) hingewiesen, der die Löslichkeit des Stickoxydes in Schwefelsäure unter besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse bei der Lungeschen Nitratbestimmung untersucht hat. C. Mahr.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

O. Frhr. v. Lupin.

Kohlenwasserstoffe. Über die Bestimmung des Methans durch katalytische Oxydation berichten I. F. Walker und

[1]) Analyst **61**, 249 (1936). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **79**, 358 (1930). — [3]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **6**, 995 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 275 (1935). — [4]) Ukrain. chem. Journ. **9**, 310 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2982 (1935). — [5]) Maataloustieteellinen Aikakauskirja **7**, 49 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2186 (1936). — [6]) Chem. Obzor **10**, 140, 165, 192 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2150 (1936).

B. E. Christensen[1]). W. P. Yant und C. O. Hawk[2]) haben vor einigen Jahren gezeigt, daß sich Methan bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen und schnell bei Gegenwart von passenden Katalysatoren vollständig oxydieren läßt.

Zur Ausführung der Bestimmung wird der Burrel-Gasanalysenapparat des Bureau of Mines verwendet. Der Erhitzungsofen gibt eine konstante Temperatur von 600° C. Ein Platin-Platinrhodium-Thermoelement dient zur Bestimmung der Temperatur. Als Katalysator verwendet man eine Mischung von Kobaltoxyd und Kupferoxyd. Er wird hergestellt durch Tränken von 40 *g* unglasierten Porzellankugeln von etwa 2 *mm* ∅ mit einer Lösung von 1,2 *g* $Cu(NO_3)_2.3\,H_2O$ und 14 *g* $Co(NO_3)_2.6\,H_2O$.

Methan wird vollständig oxydiert, wenn man das Gemisch von Sauerstoff und Methan im Verhältnis 3:1 mit einer Geschwindigkeit von 20—25 *ccm* je min bei 550° C 2mal über den Kobaltkatalysator leitet.

In der gewöhnlichen Gasanalyse wird das Methan im Restgas durch langsame Verbrennung bestimmt. Diese Restgase sind gewöhnlich Mischungen von Stickstoff und Kohlenwasserstoffen. Versuche haben gezeigt, daß der Stickstoff keinerlei Einfluß auf die katalytische Oxydation hat.

Zwei Modifikationen sind möglich:

1. Man verwendet zwei Öfen und arbeitet mit Kupferoxyd bei 300° C zur Bestimmung von Kohlenmonoxyd und Wasserstoff und bei 550° zur Bestimmung des Methans im Restgas.

2. Man verwendet einen einfachen Ofen und arbeitet bei verschiedenen Temperaturen unter Verwendung einer kombinierten Verbrennungsröhre, die sowohl Kupferoxyd, als auch den Katalysator enthält.

Die durchgeführten Versuche haben gezeigt, daß die kombinierte Verbrennung gute Resultate gibt. Bei der Herstellung des Katalysators haben sich keine Schwierigkeiten ergeben. Die Erhöhung des Anteils an Kupferoxyd bis auf 50% hat keinen Einfluß auf die Aktivität des Katalysators.

Gasförmige Kohlenwasserstoffe, z. B. Flamo (hauptsächlich Butan), werden unter den angegebenen Bedingungen vollständig oxydiert. Spuren von Schwefel (1:100000) vergiften den Katalysator leicht.

Über die Analyse von Gemischen der Monochloride des n-Pentans und des Isopentans berichten H. B. Hass und P. Weber[3]).

Gemische der Monochloride von Derivaten des Isopentans. Die bei der Chlorierung des Isopentans erhaltenen Monochloride lassen sich von den Polychloriden und dem unveränderten Isopentan durch fraktionierte Destillation trennen. So ist es möglich, durch wiederholte Rektifikation die beiden primären Chloride als ein Gemisch von 2-Chlor-3-Methylbutan (Siedepunkt 93,0° bei 760 *mm*) und 2-Chlor-2-Methylbutan (Siedepunkt

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 9 (1935). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **49**, 1454 (1927). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 231 (1935).

85,7° bei 760 *mm*) zu trennen. 1-Chlor-3-Methylbutan (Siedepunkt 98,8° bei 760 *mm*) und 1-Chlor-2-Methylbutan (Siedepunkt 99,9° bei 760 *mm*) können auf diese Weise nicht leicht getrennt werden.

2-Chlor-2-Methylbutan ist in Gemischen durch wiederholte Hydrolyse mit Wasser bei Temperaturen unter 35° C bestimmt worden. C. Whitmore und F. Johnston[1]) verwenden diese Methode zur Analyse von Mischungen von tertiärem und sekundärem Isoamylchlorid. Die tertiären Chloride werden von Wasser unter Bildung von Salzsäure zersetzt.

Das sekundäre Isoamylchlorid wird von den höher siedenden Chloriden durch sorgfältige fraktionierte Destillation getrennt. Die Menge des sekundären Chlorids kann weiterhin bestimmt werden durch Hydrolyse mittels 0,1 n-Silbernitratlösung. Whitmore und Johnston haben beobachtet, daß sekundäres Isoamylchlorid praktisch vollständig in 60 Stdn. durch überschüssige 0,1 n-Silbernitratlösung zersetzt wird, während diese Zersetzung bei primärem Isoamylchlorid unter denselben Bedingungen nur bis zu 3 oder 4% erfolgt. Den Nachweis des sekundären Isoamylchlorids haben H. B. Hass, E. T. Mc Bee und P. Weber[2]) beschrieben.

Nach Entfernung der tertiären und sekundären Chloride wird das verbleibende Gemisch der Chloride fraktioniert. Zwischen 98,8 und 99,9° C geht ein Gemisch der beiden primären Monochloride des Isopentans über.

Gemische der primären Chloride des Isopentans. Die Dichten und Refraktionsindices von 1-Chlor-2-Methylbutan und 1-Chlor-3-Methylbutan sind zu wenig verschieden, als daß sich darauf eine Analysenmethode aufbauen ließe. Bei der Gewinnung dieser Chloride aus den entsprechenden Alkoholen ist beobachtet worden, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten verschieden sind. Auf der Reaktionsgeschwindigkeit dieser Chloride mit Kaliumjodid läßt sich eine Methode aufbauen, wie sie von J. B. Conant und W. R. Kirner[3]) bereits für aliphatische Halogene ausgearbeitet worden ist.

Bestimmung der Konstanten. Als Reaktionsgefäß dienen 18 *cm* lange Reagensgläser von 18 *mm* ∅ aus Pyrexglas. Man bringt ein bestimmtes Gewicht der organischen Chloride oder auch von Gemischen in dünnwandigen Kugeln in das Reaktionsgefäß und fügt einige Glaskugeln zum Zerbrechen der Glasampullen zu. Das offene Ende des Reagensrohres wird bis auf ungefähr 5 *mm* ∅ verengt. Man fügt 10 *ccm* der Standard-Kaliumjodidlösung in Aceton (0,04 Mol.) hinzu, verschließt das Rohr sofort und hält 1 Stde. bei 60° C in einem Thermostaten (± 0,05°). Die Reaktion wird durch starkes Schütteln eingeleitet, wobei die Glasampullen zerbrechen. Nach einer bestimmten Zeit wird eine Röhre geöffnet und ihr Inhalt schnell in einen mit Glasstopfen versehenen 250 *ccm*-Kolben gegossen, in dem sich 20 *g* Eis, 20 *ccm* konz. Salzsäure und 5 *ccm* Chloroform befinden. Das überschüssige Jodid wird mit Kaliumjodat titriert.

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **55**, 5020 (1933). — [2]) Syntheses from Natural Gas Hydrocarbons. — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **46**, 232 (1924).

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung

$$C_5H_{11}Cl + KJ = C_5H_{11}J + KCl,$$

die Geschwindigkeitskonstante K_2 berechnet sich nach der Gleichung für bimolekulare Reaktionen

$$K_2 = \frac{1}{t\,(a-b)} \log \frac{b\,(a-x)}{a\,(b-x)}.$$

Die ursprüngliche Konzentration der organischen Chloride in Mol. je Liter ist a; b ist die ursprüngliche molare Konzentration des Kaliumjodids; x ist die Anzahl Mol. je Liter der organischen Chloride, die in 4 Stdn. reagieren. Es gelingt auf diesem Wege, das Gemisch der primären Chloride des Isopentans zu analysieren. Das dazu benutzte Diagramm ist im Original einzusehen.

Gemische der Monochloride des n-Pentans. Durch sorgfältige Fraktionierung kann 1-Chlorpentan (108,2° bei 760 *mm*) praktisch quantitativ von einem Gemisch von 2-Chlorpentan (96,7° bei 760 *mm*) und 3-Chlorpentan (97,2° bei 760 *mm*) und von Polychloriden getrennt werden.

W. M. Lauer und F. H. Stodola[1]) haben eine Methode zur Analyse von Gemischen von 2-Brompentan und 3-Brompentan ausgearbeitet, die auf der Überführung der Bromderivate in die entsprechenden Anilide beruht. Auf der Ordinate wurden die Schmelzpunkte der Gemische der Anilide aufgetragen, auf der Abszisse das entsprechende Minderungsverhältnis, bei dem sie erhalten worden sind. Dieses Verfahren ist nun auch auf die Chlorderivate des Pentans ausgedehnt worden. Die gefundenen Zahlen aus einer größeren Reihe von Bestimmungen sind folgende:

2-Chlorpentan-%							
100	90,0	69,6	59,7	50,0	29,3	9,9	0
3-Chlorpentan-%							
0	10,0	30,4	40,3	50,0	70,7	90,1	100
92,5°	89,9	83,4	87,0	94,2	108,5	117,9	122,0

Gemische mit mehr als 50% 2-Chlorpentan geben Anilidgemische mit Schmelzpunkten, die zwei verschiedenen Konzentrationen entsprechen.

Synthese von Amylchlorid. Die Amylchloride sind aus den entsprechenden Alkoholen hergestellt worden. Die Siedepunkte der beiden primären Iso-Amylalkohole sind um 4° verschieden, diejenigen von 2-Pentanol und 3-Pentanol um weniger als 4°. Daher kann man durch Fraktionierung keine reinen Produkte erhalten.

Es wird beschrieben die Herstellung von 1-Chlor-3-Methylbutan (Siedepunkt 98,7—98,9° bei 760 *mm*), 1-Chlor-2-Methylbutan (Siedepunkt 99,8—100,0° bei 760 *mm*), 2-Chlorpentan (Siedepunkt 96,6—96,8° bei 760 *mm*) und 3-Chlorpentan (Siedepunkt 97,1—97,4° bei 760 *mm*).

O. Frhr. v. Lupin.

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **56**, 1215 (1934).

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Fresenius. R. Strohecker.

Literatur. K. Bernhauer, Gärungschemisches Praktikum. 249 Seiten. Verlag von Julius Springer, Berlin 1936. Preis brosch. 12.60 RM.

Die Entwicklung der Gärungschemie ist in ständigem Fortschreiten begriffen. Man braucht nur an die gärungschemische Erzeugung von Aceton, Butanol, Essigsäure, Citronensäure, Milchsäure usw. zu erinnern und darauf hinzuweisen, daß wir erst am Anfang der gärungstechnischen Entwicklung stehen und viele Probleme noch ihrer Lösung harren. Das vorliegende Buch führt in Theorie und Praxis der Gärungschemie ein, indem es die laboratoriumsmäßige Durchführung der einzelnen Gärprozesse beschreibt. Es behandelt namentlich die Gebiete, die wissenschaftliche oder technische Bedeutung haben, und weist auf sehr viele noch ungelöste Fragen hin.

Einer Einleitung über die Bedeutung und Entwicklung der Gärungschemie folgt im ersten großen Abschnitt eine Beschreibung der allgemeinen Methoden, die zu dem Hauptteil, dem zweiten Abschnitt, überleitet. Dieser enthält über 140 Übungsbeispiele, die in 53 Übungen zusammengefaßt sind. Die Beschreibung der einzelnen Versuche ist übersichtlich, knapp (teilweise in Telegrammstil!) und klar. Die Versuche betreffen sowohl Hefegärungen als auch anoxydative und oxydative Bakteriengärungen sowie schließlich Schimmelpilzgärungen. In zwei Anhängen werden die allgemeinen Anordnungen und Einrichtungen im gärungschemischen Laboratorium geschildert und Umrechnungstabellen und Leitlinien für die Protokollführung über Gärversuche und Anlage von Kulturen gegeben. Außer dem allgemeinen Sachverzeichnis ist dem Buch noch ein spezielles beigegeben, das in tabellarischer Anordnung Bildung, Umwandlung, Nachweis und Bestimmung der wichtigsten Gärprodukte leicht auffinden läßt.

Das Buch kann jedem, der sich über das so wichtige Gebiet der Gärungschemie orientieren oder sich darin einarbeiten will, warm empfohlen werden. R. Fresenius.

Untersuchung von Mehl, Backwaren, Backpulver, Backhefe, Reis, und Hülsenfrüchte. Mit dem Verhältnis der Bestandteile des Weizenkornes und ihrem Aschengehalt hat sich Anna P. Grischenko[1]) befaßt. Um das Korn in seine Bestandteile zu zerlegen, wurden von jeder Probe 5 Körner mit einer 3%igen Formalinlösung bei etwa 30° während 24 Stdn. angefeuchtet. Mit einer scharfen Pinzette konnte man dann die Schalen des Kornes und auch den Keim zusammen mit dem Schildchen entfernen. Da sich jedoch die Aleuronzellen nicht abtrennen ließen, wurde eine kombinierte Methode angewendet. Hierbei

[1]) Mühlenlaboratorium **5**, 182 (1935).

wurden zunächst in einer Probe folgende Prozentgehalte festgestellt: a_1 der Prozentgehalt der Schalen, b_1 der Prozentgehalt der Keime mit Schildchen, B der Prozentgehalt des Endosperms mit Aleuronzellen. In einer anderen Probe wurden ermittelt: A das Gewicht der Schalen mit den Aleuronzellen, b_2 das Gewicht des Keims mit dem Schildchen. Bezeichnet man mit x die unbekannte Menge der Schalen in der zweiten Probe in g, dann ist $\frac{x}{b_2} = \frac{a_1}{b_2}$. Ist nun weiterhin y die unbekannte Menge der Aleuronzellen in der zweiten Probe in g, so ist $y = A - x$. Schließlich sei Z der unbekannte Prozentsatz der Aleuronzellen, es verhält sich dann $\frac{y}{x} = \frac{z}{a_1}$. Der unbekannte Prozentsatz des Endosperms (V) ergibt sich dann aus der Gleichung $V = B - Z$. Mit Hilfe dieser Methode lassen sich die einzelne Bestandteile des Weizenkornes feststellen.

Eine Schnellbestimmung der Korngröße von Weizenmehl empfiehlt M. Witte[1]). Die Methode beruht auf folgender Überlegung: Wird ein feiner weißer Staub mit einem feinen schwarzen Staub gemischt, so entsteht eine einheitliche Mischfarbe, deren Graustufe sich entsprechend dem Oberflächenverhältnis der weißen und schwarzen Körner einstellt. Die Oberflächenzahl bewegt sich bei Weizen innerhalb weiter Grenzen. Griffiges Mehl mit grober Körnung hat eine kleine Oberfläche, halbgriffiges Mehl eine größere, glattes Mehl eine sehr große Oberfläche. Mischt man jedes der drei Mehle mit einem gleichen Gewichtsteil gleichmäßig feinen Kohlenstaubes, so erzeugt das griffige Mehl ein tiefblaues Grau, das halbgriffige hat einen etwas helleren, das glatte Mehl den hellsten Ton. Die untersuchten Weizenmehle hatten nach der Farbkennzeichnung von Wihelm Ostwald 82—91% Weiß, 18—9% Schwarz. Der benutzte Kontraststoff — ein feingemahlener Kohlenstaub — hatte 4% Weiß und 96% Schwarz. Der Buntgehalt des in den Mehlen enthaltenen Carotins stört nicht. Mit Hilfe einer in der Arbeit angegebenen Kurve kann man aus den Weißgehalten der Mischungen von Weizenmehl und Kohlenstaub (Gewichtsverhältnis 1:1) die relativen, d. h. auf den Kohlenstaub als Einheit bezogenen spezifischen Oberflächen der Weizenmehle ablesen. Damit besteht die Möglichkeit, durch Mischung von Mehlsorten, deren Oberfläche man festgestellt hat, Mehle von genau definierter Oberflächenzahl herzustellen. Wie weit dies im Einzelfall Vorteile für den Backprozeß mit sich bringt, muß praktisch untersucht werden.

Eine Methode zum quantitativen Nachweis von Mehlfälschungsmitteln, die zur künstlichen Erhöhung des Aschengehaltes der Mehle verwendet werden, empfiehlt B. Gohlke[2]). Das Verfahren, die künstliche Asche durch Chloroform abzuscheiden, ist ungenau, da auch die aschereichen Aleuronzellen des Roggens sedimetieren. Nachstehend die vom Verfasser für Roggenmehl vorgeschlagene Methode:

[1]) Mühlenlaboratorium **6**, 33 (1936). — [2]) Ztschrft. f. d. ges. Getreide- u. Mühlenwesen **22**, 227 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2235 (1936).

5 *g* Mehl werden in einem 10 *ccm*-Scheidetrichter mit 8 *ccm* einer Mischung von 13,7 *ccm* Chloroform und 6,3 *ccm* Bromoform 5 min lang geschüttelt, wobei die an den Wandungen haftenden Reste mit 2 *ccm* der Mischung nachgespült werden. Nach 3 Stdn. wird der Bodensatz in einen zweiten Trichter abgelassen, nochmals in gleicher Weise behandelt und nach abermals 3 Stdn. in einen Glasfiltertiegel gebracht. Nach 3maligem Waschen mit Äther wird Luft durchgesaugt, ½ Stde. im Exsiccator getrocknet und dann gewogen.

Über Sortenunterschiede von Weizen nach dem Aschengehalt im Korn und Mehl berichtet M. I. Knjaginitschew[1]). Zwischen Aschengehalt des Mehles und Aschengehalt des Kornes, bezw. der Mahlfähigkeit bestehen Beziehungen allerdings streng genommen nur bei Mehlen derselben Sorte. Der Aschegehalt entspricht keineswegs immer dem Cellulosegehalt. Nach Ansicht des Verfassers eignet sich zur Bewertung des Mehles am besten die Bestimmung des Zellstoffgehaltes.

Zur Bestimmung des Gesamtphosphorgehaltes der Mehle empfehlen E. A. Kocsis und I. Hegedüs[2]) folgende Methode: 4—7 *g* Mehl werden im elektrischen Ofen restlos verascht (60—80 min). Die im Exsiccator abgekühlte Asche wird mit 15—20 *ccm* etwa 2 n-Salpetersäure in einen 250—300 *ccm* fassenden Titrierbecher gespült, mit Glasstab zerrieben und auf dem Wasserbad so lange eingedampft, bis die Hauptmenge Salpetersäure entwichen ist. Nach dem Abkühlen neutralisiert man gegen Methylorange mittels 10%iger Natronlauge und setzt vorsichtig noch so lange 0,1 n-Natronlauge zu, bis Gelbfärbung eintritt. Hierauf versetzt man mit einem kleinen Überschuß n-Silbernitratlösung und titriert ohne Filtration nach Zusatz von 6—8 Tropfen alkoholischer 0,04%iger Bromthymolblaulösung mittels 0,1 n-Natronlauge bis zum Erscheinen von hellgrüner Farbe. Der Farbumschlag tritt sehr scharf auf. 1 *ccm* 0,1 n-Natronlauge entspricht 0,001551 Phosphor.

J. H. Lanning[3]) weist darauf hin, daß sich die Temperaturschwankungen im Laboratoriumsofen nach der 130°-Ofenmethode bei der Wasserbestimmung der Mehle deutlich bemerkbar machen. Es ist daher notwendig, daß bei Wasserbestimmungen nach dieser Methode die Stellung der Thermometerkugel, die Lage und die Anzahl der Muster vorgeschrieben werden.

Bei Besprechung der Wirkung von Zusätzen zu Mehl und Teig auf den Kleber wird anschließend eine Teigabstehmethode mit Kleberbeurteilung von E. A. Schmidt[4]) angegeben. Da die bekannten chemischen Suspensionsmethoden eine direkte Kleberbeurteilung nicht gestatten, hat der Verfasser folgende Teigabstehmethode ausgearbeitet: Als Arbeitsmehle verwendet er Mehle vom Aschentyp 405, der Quellzahl 10 und einem Feuchtklebergehalt von 25—35%. Bei diesen Verhältnissen spricht die Methode am besten an. 10 *g* Mehl werden

[1]) Bull. appl. Botany Genetics Plant Breed. (russ.) **5**, 169 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2648 (1936). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **70**, 474 (1936). — [3]) Cereal Chemistry **12**, 69 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3065 (1935). — [4]) Mühlenlaboratorium **6**, 18 (1936).

bei der Ausführung mit dem zu prüfenden Zusatzmittel gut vermischt und mit 6 *ccm* Anteigflüssigkeit zu einem Teig normaler Konsistenz verrührt. Man läßt den Teig bei 27° und konstanter Luftfeuchtigkeit stehen und wäscht aus ihm dann mit 2%iger Kochsalzlösung von 18° den Kleber aus. Hierauf wird der Kleber mittels spez. Quellzahl, Viscositätsmessung und anderen Verfahren beurteilt. An Hand von Versuchen zeigt der Verfasser, daß die Methode es gestattet, die proteolytische Kleberbeeinflussung der Malzmehle und -extrakte und anderer Enzympräparate festzustellen. Weiterhin hat der Verfasser mit Hilfe dieser Methode die Kleberbeeinflussung durch verschiedene Präparate wie Trockenmilch und Milchsäure geprüft. Hierbei hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Abstehzeit auf 1 Stde. festzusetzen. Versuche von E. Mahlkuch[1]) zeigten, daß die Aschebestimmung der Mehle nicht durch einfachere Methoden, wie z. B. Helligkeitsmessungen mittels Photozelle, ersetzt werden kann.

Einige Beobachtungen über die Unterscheidung von Kuchen- und Teigwarenmehlen nach der Viscosität ihrer wäßrigen Suspensionen teilt C. E. Rich[2]) mit. Er fand, daß Viscositätsmessungen mit gleichen Mehlmengen eine schlechtere Unterscheidungsmöglichkeit bieten als Viscositätsmessungen, die auf gleiche Proteinmengen bezogen werden.

Mit der Bestimmung des Wassers in Getreideprodukten durch Destillation mit Tetrachloräthan haben sich J. M. Tucker und T. E. Burke[3]) befaßt. Das Verfahren liefert gute Ergebnisse bei Getreideerzeugnissen mit niedrigem Wassergehalt. Hierzu ist jedoch mäßig schnelles Destillieren und eine genügende Menge Destillationsmittel notwendig. Die danach ermittelten Wassergehalte liegen 1,8% höher als die Werte aus der Bestimmung im Wassertrockenschrank. Merkliche Mengen Invertzucker wirken störend auf die Bestimmung.

Eine einfache Methode zur Bestimmung des „Gelbgehaltes" und des Ausmahlungsgrades von Mehlen empfiehlt A. G. Simpson[4]). Hierzu wird das Mehl mit Aceton (100%ig) extrahiert und der Carotingelbgehalt gegen eine 0,01%ige Kaliumchromatlösung colorimetriert. Extraktion mit 80%igem Aceton gestattet die Bestimmung des Flavongelbgehaltes, der auf den Ausmahlungsgrad schließen läßt.

Zur Bestimmung von Zucker in Mehl und Brot empfiehlt Angela Vercillo[5]) folgende Methode: 1. *Mehl:* 50 *g* Mehl werden mit 150 *ccm* Bleiacetatlösung (25 *g* in 150 *ccm*) verrührt, nach ¼stündigem Stehen nochmals mit 100 *ccm* Natriumsulfatlösung (15 *g* Glaubersalz in 100 *ccm*) verrührt und dann nach dem Absetzen filtriert. Im Filtrat wird der Zucker vor und nach der Inversion mittels Fehlingscher

[1]) Ztschrft. f. d. ges. Getreide- u. Mühlenwesen **22**, 230 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2464 (1936). [2]) Cereal Chemistry **12**, 555 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3992 (1935). [3]) Analyst **60**, 663 (1935). [4]) Cereal Chemistry **12**, 569 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2235 (1936). [5]) Annali Chim. Appl. **25**, 279 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2854 (1936).

Lösung jodometrisch bestimmt. 2. *Brot:* Hier werden 40 *g* Brot im Mörser mit 100 *ccm* einer Kaliumferrocyanidlösung [1,5 *g* $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ in 100 *g*] zerrieben. Nach einigen Minuten gibt man 100 *ccm* 2,3%ige Zinksulfatlösung zu und filtriert nach dem Mischen. Im Filtrat bestimmt man den Zucker vor und nach der Inversion.

O. Hübsch[1]) beschreibt das Prinzip und die Konstruktion eines neuen Mehlprüfapparates, der es gestattet Gärprüfung, Kleberprüfung, Gashaltungsvermögen und Standfestigkeit in einem Verfahren durchzuführen. Das Mehl wird in der üblichen Weise mit 50% Wasser, 2,5% Hefe und 2% Kochsalz eingeteigt, der Teig in der etwas eingefetteten hohlen Hand zu einer Kugel geformt und die Teigkugel in die kleine Schale des in Abb. 51 abgebildeten Apparates gebracht.

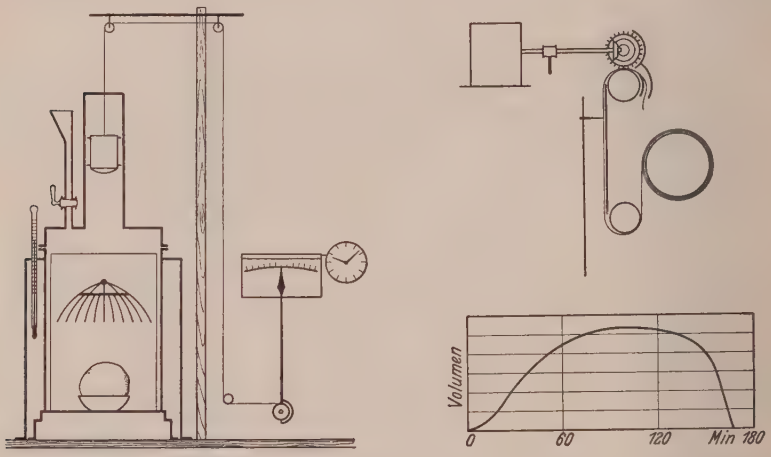


Abb. 51.

Die einzelnen Apparateteile sind auf einer Sperrholzplatte aufmontiert. Der äußere Zinkbehälter dient als Heizgefäß. Das eigentliche Gärgefäß steht auf einer Brücke aus Messingband, auf der es durch einen Messingring nochmals befestigt ist. Im Gärglas befindet sich eine Fangvorrichtung zum Auffangen und Festhalten der Teigkugel. Darunter befindet sich ein kleiner Napf, der den Zweck hat, die Kugel genau in der Mitte aufsteigen zu lassen. Eine obere Platte hat den Zweck, die einzelnen von den Fingern der Fangvorrichtung zerteilten Teigteilchen aufzuhalten, damit sie nicht in das Steigrohr gelangen Durch leichte Wölbung der Platte ist dafür gesorgt, daß die Gasblasen seitlich abrollen. Das kleine Rohr mit Hahnverschluß und Eingießtrichter dient zum Einregulieren des Wasserstandes und zur Einstellung des Zeigers auf die Nullstellung. In dem Steigrohr befindet sich ein Schwimmer mit angelöteten Stiften, die den Zweck haben, ihn in bestimmtem Abstand von der Steig-

[1]) Mühlenlaboratorium **6**, 27 (1936).

rohrwandung zu halten. Die Bewegungen des Schwimmers, die infolge der bei der Gärung auftretenden Volumvergrößerung der Teigkugel und der dadurch bedingten Verschiebung des Wasserspiegels eintreten, werden durch Schnürzug auf die Zeigertrommel übertragen. An Stelle des Zeigers kann auch die rechts oben abgebildete geradlinige Schreibvorrichtung verwendet werden.

Über die Prüfung von Getreide und Mehl mit Hilfe des Chopin-Extensimeters berichten P. Nottin und A. Daron[1]). Das Verfahren besteht darin, daß man die mechanischen Eigenschaften eines aus 350 *g* Mehl bereiteten Teiges beobachtet. Die zum Anteigen verwendete Wassermenge berechnet sich nach der Formel:

$$\text{Wasserzusatz} = 175\ ccm + (15 - \text{H}) \times 3{,}5,$$

in der H dem Feuchtigkeitsgehalt des Mehles entspricht. Die Verfasser weisen nach, daß es notwendig ist, mit Teigen zu arbeiten, die denselben Feuchtigkeitsgehalt besitzen. Der durch verschiedene Feuchtigkeitsgehalte bedingte systematische Fehler kann die unterschiedlichen Werte verschiedener Laboratorien erklären. Man berechnet deshalb das zuzufügende Wasser nach folgender, von den Verfassern angegebenen Formel:

$$\text{Wasserzusatz} = \frac{15166{,}966 - 350\ \text{H}}{56.666}.$$

Nach dieser Formel wird ein Teig mit 43,33% Wasser erhalten.

Zu der Göttinger Methode der Weizenqualitätsprüfung bemerkt G. Gliemeroth[2]), daß die bei Schrotgäruntersuchungen schon nach 22 min aus der Teigkugel austretende Kohlensäure vom Wasser nicht restlos absorbiert werden kann, wodurch ein zu hoher Wert für das Gashaltungsvermögen erhalten wird. Der Verfasser hat einen Apparat konstruiert, der die entweichende Kohlensäure mitbestimmt. Erfaßt man den Gärverlauf zwischen Mindest- und Höchstgärzeit, so kann zur ergänzenden Beurteilung der Teigfestigkeit außer der bisher festgestellten Zeitspanne nunmehr das Ausmaß der Volumabnahme, bezw. die Widerstandsfähigkeit des Teiges gegen Kohlensäureabgabe und gegen Eindringen des Wassers treten. Die Teigfestigkeit kann hiernach durch den aus prozentualer Mindest- und Höchstgärzeit der vom maximalen Gashaltungsvermögen abgegebenen Kohlensäuremenge gemessen werden.

A. Fornet[3]) hat sich mit der betriebsmäßigen Qualitätsprüfung von Mehlen, Backhilfsmitteln und Hefen mittels Gäroskops befaßt. Das Gäroskop besteht aus einem Stutzen, der mit einer gewogenen Menge Teig gefüllt wird. Auf den Stutzen setzt man einen Glascylinder auf, in dem der gärende Teig hochsteigt. An einer Skala läßt sich die Gärhöhe ablesen, die der zurückgehaltenen Kohlendioxydmenge entspricht. Trägt man Gärhöhe und die verschiedenen Gärzeiten in ein Kurvensystem ein, so können aus der Kurve Rückschlüsse auf die Hefe, bezw. auf die Qualität zugesetzter Backhilfsmittel gezogen werden.

---

[1]) Ann. falsific. **29**, 160 (1936). — [2]) Journ. f. Landw. **83**, 227 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3852 (1935). — [3]) Mehl u. Brot Nr. 9, 1 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 914 (1936).

Nach E. Berliner[1]) werden die natürlichen Backeigenschaften eines Weizenmehles durch eine theoretische Backzahl gut gekennzeichnet, die sich aus Kleberquellzahl und Zuckergehalt errechnen läßt.

M. J. Blish und R. M. Sandstedt[2]) sind der Meinung, daß für alle praktischen Zwecke Mehlbackfähigkeit und Proteingehalt gleichbedeutend sind, mit Ausnahme der Mehle, deren Gebäckvolumen infolge Behandlung mit Kaliumbromat u. dergl. verändert ist. Die Mehlbackfähigkeit ist daher unabhängig vom Weizen und durch den Proteingehalt feststellbar.

Mit der Anwendung der quantitativen Filtrationsanalyse bei Bäckereikolloiden hat sich A. G. Kuhlmann[3]) befaßt. Der Verfasser hält die Filtrationsanalyse für eine empfindliche Methode zur Untersuchung der Backerzeugnisse. Die Filtrationsgeschwindigkeit der Suspensionen, die einen quantitativen Ausdruck des Hydratationsgrades der Kolloidteilchen darstellt, ist spezifisch für verschiedene Mehlarten; sie ist stark differenziert zwischen weichem Winterweizen und weichem Sommerweizen, was auf die größere relative Hydrophilie des weichen Winterweizens zurückzuführen ist. Bei der Teigbereitung und bei dem Brotbacken verändern sich die Filtrationsgeschwindigkeiten der Suspensionen. Den geringsten Wert zeigt gebrühtes Mehl, dann folgen Teig, Brot und Mehl. Beim Altbackenwerden nimmt die Filtrationsgeschwindigkeit der Brotsuspensionen zu, so daß man damit diesen Vorgang verfolgen kann. Die Methode wird wie folgt durchgeführt: Eine Substanzmenge, die genau 5 *g* trockener Masse entspricht, wird unter Berücksichtigung des Wassergehaltes der Einwage mit 50 *ccm* Wasser bearbeitet, 5 min geschüttelt und 1 Stde. ausgelaugt. Inzwischen bringt man die Filtriervorrichtung von Wo. Ostwald (Abb. 52) auf einen Unterdruck von 80 *cm* Wassersäule. Nach der Auslaugefrist bringt man die Probe bei geschlossenem Hahn D in den Büchnertrichter. Nach 5 min wird Hahn D geöffnet. Während der ersten 10 min wird jede Minute die Menge des Filtrates abgelesen, später erfolgt dieses alle 5 min. Außerdem wird die Zeit vermerkt, in der 25 *ccm* Filtrat anfallen.

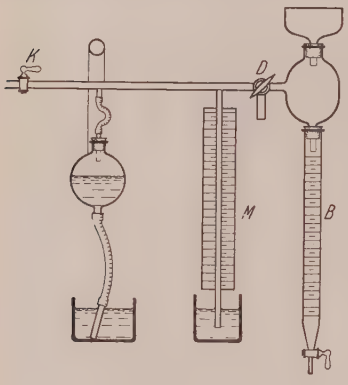


Abb. 52.

In einer zweiten Arbeit teilt A. G. Kuhlmann gemeinsam mit O. N. Golossowa[4]) Befunde über Zusammenhang von Filtrationsfähigkeit und Backfähigkeit mit. Besser backfähige Mehle besitzen geringere

[1]) Mehl u. Brot Nr. 28, 1 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1532 (1936). — [2]) Cereal Chemistry **12**, 653 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2232 (1936). — [3]) Kolloid-Ztschrft. **74**, 354 (1936). — [4]) Kolloid-Ztschrft. **74**, 359 1936).

Filtrationsgeschwindigkeit. Sie zeichnen sich außerdem durch größere Wasserretentionskraft aus. Auch von der Größe der Mehlteilchen ist die Filtrationsgeschwindigkeit abhängig. Feinere Mehle filtrieren langsamer als grobe. Auch kann die Filtrationsgeschwindigkeit zur Unterscheidung von Roggen- und Weizenmehl, bezw. zur Bestimmung von Roggenmehl in Weizenmehl dienen.

Eine quantitative Bestimmung von Mutterkorn in Brot auf colorimetrischem Weg beschreibt I. P. Lynowski[1]). Nachstehend die Ausführungsweise: 15 *g* mit der Hand zerriebenes Brot werden in einem 100 *ccm*-Kölbchen mit 30 *ccm* Äther und 1 *ccm* 34—35%iger Schwefelsäure versetzt und unter wiederholtem Schütteln stehen gelassen. Dann wird in einem Meßcylinder filtriert und mit Äther bis zur Filtratmenge von 30 *ccm* nachgewaschen. Zu diesem Filtrat gibt man 1 *ccm* gesättigte Natriumbicarbonatlösung, mischt und läßt 3—5 min stehen. Hierauf wird die grünliche Ätherschicht abgegossen und die restierende Carbonatlösung in einem Reagensglas mit einer Standardcarminlösung verglichen. Eine Rosatönung spricht für die Gegenwart von Mutterkorn im Brot.

H. Y. Chang und Y. S. Chao[2]) haben interessante Untersuchungen über die Ranzigkeit und den Säuregrad im Weizenmehl angestellt. Lagerungsversuche mit künstlich auf 1,5% Wassergehalt getrockneten Mehlen im Vergleich mit Mehlen normalen Wassergehaltes zeigten, daß bei dem wasserarmen Mehl bereits nach 19 Tagen deutlich Ranzigkeit eingetreten war, im Gegensatz zu dem nicht getrockneten Mehl, das noch nach 100 Tagen unverändert war. Bedingt ist die Ranzigkeit durch die mit Äther ausziehbaren Fette des Mehles, die der Oxydation unterliegen. Der Säuregrad war bei diesen Versuchen unverändert. Der bei feuchten Mehlen leicht auftretende erhöhte Säuregrad, der meist von einem muffigen Geruch begleitet ist, steht mit der Ranzigkeit nicht in Zusammenhang.

Zu den Wasserbestimmungen in Mehlen mit Hilfe der Messung der Dielektrizitätskonstanten bemerken P. C. Henriquez und A. W. Renaud[3]), daß man zur Erzielung konstanter Ergebnisse das Mehl im Kondensator mit einem Ebonitstempel zu einem bestimmten Volumen zusammenpressen muß. 1 *ccm* Mehl soll mindestens 0,8 *g* wiegen; in diesem Fall liegt der Fehler unter 0,1%. Die Dioxanextraktionsmethode lieferte keine guten Ergebnisse, sie wird durch die Hygroskopizität des Mittels erschwert.

Zum Nachweis von Reis in Weizenmehl werden nach R. Tuffi und Elena Borghetti[4]) 10 *g* Mehl im Becherglas mit 300 *ccm* Wasser verrührt. Nach 5 min gießt man in ein zweites Becherglas, nach weiteren 5 min in ein dickes Becherglas, nach abermals 5 min wird wieder

[1]) Problems Nutrit. (russ.) **3**, 31 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3594 (1935). [2]) Journ. Chin. Chem. Soc. **3**, 173 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3314 (1935). [3]) Chem. Weekbl. **32**, 526 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3992 (1935). [4]) Annali Chim. Appl. **25**, 351 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2854 (1936).

abgegossen. Hierauf gibt man einige Tropfen des Sedimentes auf einen Objektträger, läßt eintrocknen, feuchtet nochmals mit Methylalkohol durch und trocknet wieder. Alsdann werden 4—5 Tropfen frisch bereitete Farbstofflösung, bestehend aus einer 0,2%igen wäßrigen Methylenblaulösung und dem gleichen Volumen einer 0,1%igen Eosin-Alkohol-Lösung, zugegeben. Nach 5 min entfernt man den Farbstoffüberschuß und beobachtet unter dem Mikroskop. Reis färbt sich hierbei blaugrün, Weizen bleibt farblos oder nimmt höchstens eine gelbliche Farbe an.

Mit der Proteolyse in Mehlen haben sich A. K. Balls und W. S. Hale[1]) befaßt. Zum Nachweis der Proteolyse werden 20 *g* durch Petroläther entfettetes Mehl mit 100 *ccm* salzsäurehaltigem Wasser (3,0 *ccm* 0,1 n-Salzsäure) gemischt. Der p_H-Wert soll etwa 5,0 betragen. 15—20 *ccm* der Mischung werden abgeschleudert, während der Rest unter viertelstündigem Umschütteln bei 40° gehalten wird. 10 *ccm* des abgeschleuderten Auszuges werden im 100 *ccm*-Erlenmeyerkolben mit 1 *ccm* einer alkoholischen 1%igen o-Kresolphthaleinlösung versetzt und mittels alkoholischer 0,1 n-Kalilauge titriert, bis die Lösung deutlich rot ist. Nach Zusatz von 20 *ccm* 95%igem Alkohol wird wieder auf Rot und nach einem weiteren Zusatz von 175 *ccm* Alkohol zu Ende titriert. Nach 2 Stdn. wird eine Probe der restlichen Mehlsuspension in gleicher Weise behandelt. Der Unterschied zwischen beiden Prüfungen liefert ein Maß für die Proteolyse. Ein Weizenmehl lieferte zwei deutliche p_H-Optima bei 3,3 und 5,0, ein anderes nur ein solches bei 4,5. Bei Gerstenmehl lag das Optimum zwischen 4 und 6, bei Reismehl zwischen 5 und 7. Pepsin und Trypsin waren in Mehl nicht nachzuweisen. Das doppelte Optimum des einen Mehles deutet an, daß das vorhandene Ferment zu den Papainasen gehört.

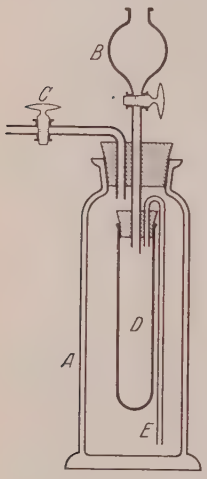


Abb. 53.

F. W. Edwards, E. B. Parkes und H. R. Nanji[2]) berichten über eine Methode zur Bestimmung des Triebes und der Gesamtkohlensäure in Backpulvern und in mit Triebmitteln versetzten Mehlen. Der hierzu notwendige Apparat (Abb. 53) besteht aus einem dickwandigen Glasgefäß (A) von 400 *ccm* Inhalt, das mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen ist; die eine Bohrung trägt einen Tropftrichter (B) und die andere ein mit Hahn verschließbares Rohr (C). Der Tropftrichter ragt direkt in ein dickwandiges Reagensrohr D (Inhalt 50 *ccm*), von dem aus ein Glasrohr (E) auf den Boden reicht.

Ausführung: 0,2—0,3 *g* Backpulver oder 3 *g* mit Triebmittel versetztes Mehl werden in die Röhre D gebracht. In Gefäß A gibt man 50 *ccm* 0,1 n-Bariumhydroxydlösung und 50 *ccm* kohlensäurefreies Wasser.

[1]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **18**, 135 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2853 (1936). — [2]) Analyst **60**, 814 (1935).

Man verschließt nun den Apparat und evakuiert 10 min. Dann verschließt man C und läßt aus B 20 *ccm* Wasser zur Bestimmung des Triebes allmählich einfließen, indem man den Apparat dabei vorsichtig schüttelt. Das entwickelte Kohlendioxyd wird von der Baritlauge gebunden, was etwa 3½—4 Stdn. in Anspruch nimmt. Wiederholtes Schütteln ist dabei notwendig. Nach dieser Zeit hebt man das Vakuum durch Öffnen des Hahnes am Tropftrichter auf. Nach Entfernen des Stopfens und der Röhre D, die man vorher abspült, titriert man die Baritlauge mit 0,1 n-Oxalsäure unter Verwendung von Phenol-Thymolphthalein als Indikator. In ähnlicher Weise bestimmt man die Gesamtkohlensäure in Backpulver, nur, daß man anfänglich an Stelle von 20 *ccm* Wasser 20 *ccm* n-Salzsäure in den Tropftrichter bringt.

Beiträge zur Untersuchung der Backhefe hat E. Rosenbaum[1]) geliefert. Der Verfasser bespricht die Anforderungen, die an Backhefe zu stellen sind. Der Verbraucher verlangt eine möglichst helle Hefe, obwohl die Farbe nichts mit der Güte zu tun hat. Dunkelfärbungen werden durch Behandeln mit angesäuertem Wasser beseitigt. Ein Geruch soll der Hefe nicht anhaften. Fremde Organismen (Fruchtätherhefen usw.) und zu warme, dumpfige Lagerung erzeugen besondere Gerüche. Auch mit Getreidefuselöl parfümierte Hefe wird angetroffen. Der Geschmack der Hefe sei fad. Die Hefe soll ferner in Pfundstücken gut zusammenhalten. Bröckeln ist durch zu trockene Lagerung bedingt, bedeutet jedoch keinen Nachteil für den Bäcker. Die Haltbarkeit wird in erster Linie von Infektionen beeinflußt. Kleine Mengen Milch- und Essigbakterien schaden jedoch nicht. Schlechte Haltbarkeit kann durch falsche Ernährung bedingt sein. Hoher Stickstoffgehalt (eiweißüberfütterte Hefe) schadet besonders im Sommer, während hoher Phosphorsäuregehalt erwünscht ist. Der Wassergehalt soll 75% nicht übersteigen, da die Hefe anderenfalls weich wird. Gegen Wärme ist Hefe sehr empfindlich, Kälte schadet nicht, wenn nachher langsam aufgetaut wird. Während eines Gewitters hergestellte Backhefe hält sich nicht. Zur Prüfung der Haltbarkeit behilft man sich mit der Schachtel- und Gläserprobe. Zur Schachtelprobe hebt man Hefepfundstücke in einer Pappschachtel verschnürt bei Zimmertemperatur auf. Gute Hefe soll sich 6 Tage halten ohne schmierig zu werden. Bei der Gläserprobe wird Hefe in ein längliches durchsichtiges Glas festgepreßt und im Thermostaten bei 35° aufbewahrt. Gute Hefe darf innerhalb 96 Stdn. dabei nicht weich werden. Stärke wird mit Jod nachgewiesen. Der Verfasser konnte nie einen Stärkezusatz feststellen. Der Wassergehalt deutscher Hefen schwankt zwischen 66 und 76%. Meist liegt er bei 72—73%. Zur Wasserbestimmung werden 2—3 *g* Hefe im Wägegläschen zu einer dünnen Schicht breitgedrückt und 4 Stdn. bei 105—108° getrocknet. Zur Feststellung des Säuregehaltes werden 10 *g* Hefe in 40 *ccm* Wasser verteilt und im bedeckten Gefäß 30 min stehen gelassen. Dann wird unter Tüpfeln auf Lackmuspapier mit 0,1 n-Natronlauge titriert. Der Verbrauch soll 1,5 *ccm* nicht übersteigen. Der Stickstoffsubstanzgehalt (N × 6,25) in

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 70, 366 (1935).

der Trockenmasse liegt bei 40—50%. Die Phosphorsäure wird nach der Ammoniummolybdat-Methode in der mit Salpetersäure aufgeschlossenen Hefe bestimmt. Zur Prüfung auf Reinheit wird die Hefe der biologischen Analyse unterworfen. Hinsichtlich der Einzelheiten wird auf die Originalarbeit verwiesen. Als Verfälschungsmittel der Hefe kamen früher Stärke und die minderwertige untergärige Bierhefe in Frage. Die Unterscheidung beider Hefen kann optisch mit Hilfe des Cytrochromspektrums nach H. Fink[1]) erfolgen. Beim Verrühren eines Stückchens Hefe mit Wasser auf einem Uhrglas kann man mit der Lupe feststellen, ob die Hefe staubig, grießig, flockig oder körnig ist. Deutsche Hefen sind Staubhefen, d. h. an der Berührungsfläche von Glas und Flüssigkeit sind keine Teilchen zu sehen. Sind solche vorhanden, dann ist die Hefe grießig, bei Zusammenballungen flockig. Zwischen flockig und körnig besteht kein großer Unterschied. Über die Verwendung in der Bäckerei gibt der zünftige Backversuch Aufschluß. Von allen sonstigen Methoden gibt die Bestimmung des „Antriebes" den besten Aufschluß über die Triebkraft: 5 *g* Hefe werden in einer „Diosna"-Knetmaschine mit 140—160 *ccm* 30° warmer Kochsalzlösung (25 *g* im Liter), 280 *g* gut backfähigem Weizenmehl, das 2 Stdn. bei 35° gestanden hat, genau 5 min durchgeknetet. Hierauf wird der Teig in Halbkugelform in die vorher gefettete Backform gebracht und das zugehörige Stäbchen darübergelegt. Man bringt nun in den Thermostaten bei 35° und beobachtet die Zeit, die der Teig braucht, um das Stäbchen, das sind 70 *mm* Höhe, zu erreichen. Gute Hefen brauchen 65—75 min, vom Zusammengeben der einzelnen Substanzen ab gerechnet. Weiterhin kann man auch den „andauernden" Trieb feststellen, indem man den Teig nochmals zerschneidet, mit einem glatten Kantholz herunterdrückt und den Teig wieder aufgehen läßt. Im ganzen verfährt man 3mal in dieser Weise. In einer zweiten Arbeit hat der gleiche Verfasser[2]) die ausländischen Hefen behandelt; dabei zeigte sich, daß die deutschen Hefen durchweg heller waren als die ausländischen Backhefen. Der Wassergehalt und der Phosphorgehalt der deutschen Hefen lagen über denjenigen der Auslandshefen. Viele Auslandshefen enthielten noch sprossende Zellen. Zwei ausländische Erzeugnisse lieferten hervorragende Gärzeiten, im Durchschnitt aber zeigten deutsche Backhefen bessere Gärzeiten.

Über den Talkgehalt von Reis und über zwei Methoden zur raschen Erkennung der Talkbehandlung berichtet V. Moucka[3]). Bei der einen Probe wird der Talkgehalt durch Anfärben des Reiskorns mit Jod sichtbar gemacht, bei der zweiten Probe wird der Talk isoliert und auf mikroskopischem Weg erkannt. Die Jodprobe wird in der Weise ausgeführt, daß man 20—30 Reiskörner in einem Schälchen mit Jod-Jodkaliumlösung (1 *g* J + 2 *g* KJ, ergänzt auf 100 *g*) bedeckt. Obenauf schwimmende Körner werden mittels Glasstabs untergetaucht, Schütteln ist zu vermeiden. Nach 4 min gießt man die Jod-

[1]) Wochenschrft. Brauerei **49**, 313, 322 (1932). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **70**, 378 (1935). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **71**, 175 (1936).

lösung ab, wäscht 2mal flüchtig mit Wasser, übergießt dann mit Alkohol, entfernt ihn sofort wieder und behandelt mit Äther in derselben Weise. Man bringt dann das Schälchen aufs Wasserbad, bis sich die Körner leicht vom Glas lösen. Nicht mit Talk behandelte Körner sehen matt, wie verkohlt, aus, getalkte Körner schimmern metallisch. Die zweite Probe wird in folgender Weise ausgeführt: Ein Reagensglas wird zu $^1/_4$—$^1/_3$ mit Reiskörnern gefüllt und mit Äther bis 2 *cm* über die Körner gefüllt. Man schüttelt 1 min kräftig und gießt den milchig gewordenen Äther in ein Schälchen. Den nach dem Verdampfen erhaltenen Ätherrückstand bringt man auf ein Platinblech und verascht darauf. Verbleiben nur winzige Flecken, so ist kein Talkum vorhanden, anderenfalls gibt man etwas Glührückstand auf den Objektträger und versetzt mit 1 Tropfen 10%iger Salzsäure. Nach Auflegen des Deckgläschens wird 1mal aufgekocht und dann mikroskopiert. Talk wird an den durchsichtigen, farblosen, scholligen oder dünnblättrigen Teilchen erkannt. Quantitativ wird der Talkgehalt mit Hilfe der in Salzsäure unlöslichen Asche bestimmt. Der Verfasser sieht Reis und Reismehl, die mehr als 1% Talk enthalten, als verfälscht an.

Einen Beitrag zur Untersuchung und Beurteilung käferhaltiger und mit Blausäure begaster Hülsenfrüchte und anderer Lebensmittel hat V. Moucka[1]) geliefert. Zum Nachweis der Blausäure wurden 100 *g* der zerkleinerten Probe im Literkolben mit Wasser und Weinsäure versetzt und in bekannter Weise im Kohlensäurestrom destilliert. Aufgefangen wurden 10 *ccm* Destillat. Darin wurde die Blausäure mittels Silbernitrats, Pikrinsäure und mittels der Berlinerblau-, bezw. Rhodanprobe nachgewiesen. Die Bestimmung erfolgte nach der gravimetrischen Silbermethode. Als Vorlage dienten zwei durch ein doppelt gebogenes Einleitungsrohr miteinander verbundene und mit Gummistopfen an den Destillationsapparat luftdicht angeschlossene Erlenmeyerkolben, die mit schwach salpetersaurer Silbernitratlösung beschickt waren. Als Einwage wurden 100 *g* verwendet. 100 *ccm* wurden überdestilliert. Das österreichische Bundesministerium sieht ein Lebensmittel, das mehr als 20 *mg* HCN im Kilo enthält, als gesundheitsschädlich an. Damit die durchgasten Waren dieser Forderung entsprechen, ist eine Entlüftungsdauer von 3—6 Tagen notwendig.

R. Strohecker.

Untersuchung von Trinkwasser und Seewasser. Eine volumetrische Bestimmung von Calcium und Magnesium im Wasser empfiehlt A. I. Amiantow[2]). Es handelt sich um eine Mikromethode.

Ausführung: In einem 25 *ccm*-Kölbchen werden 25—30 *ccm* Wasser mit 3 Tropfen konz. Salzsäure unter Bedecken mit einem Glasdeckel zum beginnenden Sieden erhitzt. 10 *ccm* der abgekühlten Lösung werden in Zentrifugiergläsern mit je 5 *ccm* Ammoniumchloridlösung und mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Nach dem Mischen

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **71**, 166 (1936). — [2]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **7**, 632 (1934); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2987 (1936).

werden 7—8 Tropfen gesättigte Oxalatlösung zugefügt; dann wird 1—2 min zentrifugiert. Man gießt vorsichtig ab, entfernt die letzten Tropfen von den Wänden mit Filtrierpapier, setzt wieder 5 *ccm* Wasser zu und zentrifugiert nochmals. Nach dem Abgießen und nach dem Entfernen der letzten Tropfen mit Filtrierpapier löst man den Niederschlag in 1,5—2 *ccm* Schwefelsäure. Man füllt jetzt mit destilliertem Wasser bis zum Rand, bringt in einen Kolben und titriert mit Permanganat. Das Magnesium wird als $MgNH_4AsO_4$ durch Zusatz von Ammoniumarsenat nach der Zentrifugiermethode ausgefällt. Nach Zusatz von Kaliumjodid wird die Methode jodometrisch zu Ende geführt. Das Verfahren, das der gravimetrischen Methode an Genauigkeit nicht nachsteht, eignet sich besonders für Dampfkesselwasser.

Über die photometrische Phosphatbestimmung in Wasser mit Hilfe von Molybdänblau berichten R. J. Robinson und H. E. Wirth[1]). Für Wasser und Meerwasser mit geringem Phosphatgehalt eignen sich die Verfahren von W. R. G. Atkins[2]) und von E. Truog und A. H. Meyer[3]). Sie geben in destilliertem Wasser 1,15mal so hohe Werte wie im Meerwasser. Die Hydrochinonsulfit- und die Aminonaphtholsulfosäure-Methode sind nur bei sehr hohem Phosphatgehalt anwendbar. Ein Salzfehler beeinträchtigt sie nicht.

H. A. J. Pieters[4]) empfiehlt eine jodometrische Bestimmung des Phenols in Abwasser. Nach der üblichen Vorbehandlung versetzt man mit Dinatriumphosphat und 0,1 n-Jodlösung. Nach 20 min wird der Jodüberschuß zurücktitriert.

Zur colorimetrischen Bestimmung des gelösten Sauerstoffs an Ort und Stelle empfiehlt M. L. Isaacs[5]) die sich in 30 min auf Zusatz von Amidol bei p_H 5,1 entwickelnde Färbung. In einem mit Gummi- oder Glasstopfen verschließbaren Reagensglas setzt man zu etwa 24 *ccm* Wasser 0,5 *ccm* 72%ige Kaliumcitratlösung und 0,13 *g* Diaminophenolhydrochlorid. Nach dem Mischen vergleicht man nach 30 min mit einer Standardlösung aus Kobaltchlorid und Kaliumbichromat.

Mit der praktischen Deutung der Badewasseranalysen hat sich A. Dalgleish[6]) befaßt. Mangelhafte Entkeimung wird durch Nitrit- und Ammoniakstickstoffwerte über 0,1 *mg/l* angezeigt. Ammoniakstickstoffwerte bis 0,3 *mg/l* sind bei Chloraminentkeimung noch zulässig. Ein Albuminoidstickstoffgehalt von 0,1—0,2 *mg/l* soll bei dieser Entkeimung nicht überschritten werden. Der p_H-Wert soll im Mittel auf 7,5, bei Gefahr von Nachflockungen auf 7,2 und bei Meerwasser bis auf 8,0 gestellt werden.

R. Hulbert[7]) hat sich mit der o-Tolidinprobe in Gegenwart von Nitrit befaßt. In Flußwasserwerken wird das zugesetzte Ammoniak

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 147 (1935). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **101**, 151 (1935). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **1**, 136 (1929). — [4]) Chem. Weekbl. **32**, 508 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3141 (1935). — [5]) Sewage Works Journ. **7**, 435 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1283 (1936). — [6]) Baths, Bath Eng. **2**, 192 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1074 (1936). — [7]) Journ. Americ. Water Works Ass. **26**, 1638 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3024 (1935).

durch die Gegenwart nitrifizierender Bakterien, besonders im Sommer, in Nitrit umgewandelt, da diese Keime durch den üblichen Chloraminzusatz nicht in ihrem Wachstum gehemmt werden. Nitrit liefert schon in Konzentrationen unter 1 *mg/l* Ammoniakstickstoff mit o-Tolidin im Licht nach 30 min Einwirkung eine Gelbfärbung, die auch der Beeinflussung durch vorhandenes Ammoniak nicht unterliegt.

Auf ähnliche Beobachtungen weisen D. Tarvin, H. R. Todd und A. M. Buswell[1]) hin. Versuche, o-Tolidin durch ein geeigneteres Reagens zu ersetzen, verliefen ergebnislos. Nitrit ist zwar neben Chlor nicht beständig, dagegen bleibt es neben Chloramin in neutraler Lösung existenzfähig, so daß der o-Tolidinwert mehr oder weniger erhöht wird. Durch Zusatz von 2 *ccm* eines stärker sauren Reagenses (0,5 *ccm* o-Tolidin, 150 *ccm* konz. Salzsäure auf 1 *l*) auf 100 *ccm* der zu untersuchenden Probe wird die maximale Chloraminfärbung nach 15 min erreicht, ohne daß die Farbverstärkung durch Nitrit und der Ferrieiseneinfluß in Erscheinung treten. Der größere Säurezusatz bewirkt, daß die Bildung des schwächer gefärbten o-Tolidindiazoniumchlorids gegenüber der Bildung der stark gefärbten Diazoniumverbindungen begünstigt wird. Infolge der Reduktion des Ammoniumchlorids durch das Nitrit in Gegenwart größerer Säuremengen erhält man zu niedrige Chlorwerte. Der Mengeneinfluß wird nicht verhindert.

Um die durch die Unzuverlässigkeit der o-Tolidinprobe in Gegenwart von Mangan und Nitrit bedingten hygienischen Gefahren auszuschalten, empfiehlt C. A. Holmquist[2]), das Wasser während der Frühjahrs- und Herbstumwälzung unter besonderen Vorsichtsmaßregeln zu entnehmen und den Ammoniakzusatz möglichst klein zu bemessen. Bei Flußwasseruntersuchungen fand V. Mühlenbach[3]), daß die Verteilung des Abwassers der Stadt Riga in der Düna 0,6 *km* unterhalb der Einmündung des Hauptsammlers mit Hilfe der Chlorzahlbestimmung nach V. Froboese[4]) sehr genau bestimmt werden konnte. Während die Chlorzahlen deutliche Erhöhungen zeigten, waren diese Abwassermengen durch andere Methoden nicht zu erfassen.

Über die Eisenbestimmung berichten N. W. Rakestraw, H. E. Mahncke und E. F. Beach[5]). Die Verfasser fanden, daß ein kleiner Prozentsatz des Gesamteisens vom Seewasser, selten mehr als 10 *mg* im *cbm*, als freies anorganisches Eisen, z. B. als mit Sulfid fällbares Eisen, vorliegt. Verwendet wurde folgende Methode: 500 *ccm* Seewasser wurden durch ein Seitzfilter in einen 1 *l*-Erlenmeyerkolben filtriert, mit 5 *ccm* Ammoniumsulfidlösung versetzt und kurz aufgekocht. Hierbei entsteht ein feiner Magnesiumniederschlag, der sich schnell absetzt; sollte er nicht entstehen, so macht man mit Ammoniak alkalisch (nicht mehr als 5 *ccm*) und wiederholt das Kochen. Der Niederschlag

[1]) Journ. Americ. Water Works Ass. **26**, 1645 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3024 (1935). [2]) Journ. Americ. Water Works Ass. **26**, 1663 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3024 (1935). [3]) Gesundh. Ing. **58**, 296 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 832 (1936). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **61**, 197 (1922). [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 136 (1936).

wird in einen Goochtiegel filtriert und nach dem Waschen in 20 *ccm* 2,5 n-Salzsäure gelöst. Man kocht dann den Schwefelwasserstoff weg, setzt 2 *ccm* Bromwasser zu und beseitigt den Bromüberschuß durch Kochen. Nach dem Abkühlen gibt man 5 *ccm* konz. Salzsäure zu und macht mit konz. Ammoniak alkalisch, wobei das Eisen zusammen mit einer Spur Magnesium gefällt wird. Der Niederschlag wird abfiltriert, wieder in 20 *ccm* 2,5 n-Salzsäure gelöst und das Filtrat in einer Neßlerröhre auf die Marke 100 aufgefüllt. Hierauf gibt man 2 *ccm* Äthylenglykolmonobutyläther und 10 *ccm* einer 10%igen Rhodankaliumlösung zu und mischt nach Bedecken mit einer Glasplatte. Die entstehende Farbe wird mit Standardlösungen von Eisen (5 *ccm* Salzsäure + 0,0002, 0,005, 0,01, 0,015, 0,02 *mg* Eisen in Form von Eisenalaun werden in der Neßlerröhre auf 100 *ccm* aufgefüllt und wie oben behandelt) verglichen. Fehler können in erster Linie durch eisenhaltiges Filtrierpapier bedingt sein. Die Verfasser haben daher das Filtrierpapier mittels Salzsäure vorher gereinigt.

H. V. Smith[1]) hat Fluorbestimmungen in Trinkwasser im Hinblick darauf durchgeführt, daß das Trinkwasser die Ursache für fleckigen Zahnschmelz (mottled enamel) sein soll. Der Verfasser hat die Fluorgehalte von 44 Trinkwässern verglichen. Bei Fluorkonzentrationen von 0,9—1,0 *mg* im Liter in Trinkwasser trat meist fleckiger Zahnschmelz auf, während bei Konzentrationen von 0,7—0,8 *mg* im Liter diese Erscheinung nicht beobachtet wurde. Jedes Wasser, das über 1,0 *mg* enthielt, ließ den fleckigen Zahnschmelz auftreten, dagegen werden bei Wässern mit höchstens 0,8 *mg* Fluor keine Veränderung des Schmelzes beobachtet. Die Fluorbestimmung wurde nach folgenden Methoden ausgeführt: 1. Methode von H. H. Willard und O. B. Winter[2]): das Fluor wird in Gegenwart von Glasperlen und Überchlorsäure als Kieselfluorwasserstoffsäure überdestilliert und mittels Thornitrats in Gegenwart von Zirkonnitrat oder Alizarinrot allein als Indikator titriert. 2. Methode von Margaret Foster[3]): Das Verfahren beruht darauf, daß Fluor mit Eisen ein Komplexsalz von der Formel Na_3FeF_6 bildet, das mit Rhodankalium keine Färbung liefert. Man setzt deshalb Ferrichlorid zu und bestimmt den Überschuß colorimetrisch. 3. Methode von J. M. Sanchis[4]): Dieses Verfahren bedient sich des Alizarinrotes und des Zirkonnitrates als Indikator; es lehnt sich an die Methode von Th. G. Thompson und H. J. Taylor[5]) an.

E. Poda[6]) empfiehlt zum Nachweis und zur chemisch-mikroskopischen Bestimmung des Fluors in natürlichen Wässern ein Verfahren, das sich auf die mikroskopische Prüfung von Natriumsilicofluorid gründet. 0,01 *g* Fluor ist danach noch nachweisbar.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 23 (1935). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 7 (1933); vergl. diese Ztschrft. **96**, 213 (1934). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 234 (1933); vergl. diese Ztschrft. **95**, 107 (1933). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 134 (1934). — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 87 (1933); vergl. diese Ztschrft. **98**, 303 (1934). — [6]) Annali Chim. Appl. **25**, 225 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3808 (1935).

Ausführung: 1—2 *l* Wasser werden nach Zusatz von einigen Tropfen 10%iger Calciumacetatlösung und einigen Zehntelgramm feinem Quarzpulver eingedampft. Nunmehr wird nochmals mit etwas Essigsäure eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, die Lösung durch einen Jenaer Glasfiltertiegel, der mit etwas Quarzpulver beschickt ist, filtriert, mit wenig Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit Alkohol-Äther im Platintiegel bei niedriger Temperatur geglüht. Der kalte Rückstand wird dann quantitativ in einen Glastiegel mit geschliffenem Rand gebracht und sofort nach Zusatz von 20 Tropfen konz. Schwefelsäure mit einem Objektträger bedeckt, der mit Kollodium überzogen ist und in der Mitte 1 Tropfen 1%ige Kochsalzlösung trägt. Nach einigen Stunden ist der Tropfen eingetrocknet. Man löst die entstandenen Kochsalzkrystalle in 1 Tropfen Glycerin und beobachtet die gleichfalls gebildeten Natriumsilicofluoridkrystalle (Na_2SiF_6) mikroskopisch. Die mikroskopische Prüfung kann quantitativ ausgewertet werden.

Über den Borgehalt von Seewasser an der nordatlantischen Küste berichten N. W. Rakestraw und H. E. Mahncke[1]). Der durchschnittliche Borgehalt in 39 Proben aus südlichen Stationen war identisch mit denjenigen der nördlichen Stationen (36 Proben), er betrug 4,73 *mg* im *kg*, bezw. 4,75 *mg* im *kg*. Hervorzuheben ist, daß das Verhältnis von Bor zu Chloriden, bezw. Halogeniden in den südlichen Stationen 0,000240, in den nördlichen Stationen 0,000255 beträgt, also etwas höher liegt. Was den Borgehalt in den verschiedenen Tiefen angeht, so wurden hier keine nennenswerte Unterschiede gefunden.

N. N. Andrejew und Je. W. Andrejewa[2]) haben zur Analyse des Salzgehaltes von natürlichen Wässern die Messung mittels Photoelements herangezogen. Die Verfasser arbeiten mit ganz verdünnten Lösungen, die keine Niederschläge, sondern opalescierende kolloide Lösungen ergeben, deren Trübung mittels Photoelements gemessen wird. Die Chlorbestimmung wurde mittels Silbernitrats nach 5—10facher Verdünnung vorgenommen. Zur Bestimmung der gebundenen und halbgebundenen Kohlensäure setzt man zu dem Wasser 0,5 *ccm* einer titrierten 0,2 m-Aluminiumsulfatlösung und füllt auf 250 *ccm* auf. Danach bestimmt man die Opalescenz des gebildeten Aluminiumhydroxyds. Man wiederholt den Versuch mit 0,2, 0,3 usw. *ccm* $Al_2(SO_4)_3$-Lösung, bis nach Erreichung eines Maximums die Lichtzerstreuung zu fallen beginnt. Aus dem Maximum der Trübung läßt sich der Quotient $Al''' : CO_2$ berechnen. Schwefelsäure bestimmt man mit Hilfe von Bariumchlorid, Calcium und Magnesium mittels festen Ammoniumoxalats.

R. Strohecker.

Untersuchung von Eiern und Eiersatz. Untersuchungen über die Größe der Luftkammer von Eiern und über die Altersbestimmungen von Eiern in ultraviolettem Licht hat Wundram[3]) an-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 425 (1935). — [2]) Chem. Journ. Ser. A. Journ. allg. Chem. (russ.) **4**, 594 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3420 (1935). — [3]) Tierärzt. Wochenschrft. 1936, S. 49; durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3235 (1936).

gestellt. 4—7 Tage alte Eier zeigen bei gewöhnlicher Lagerung eine Höhe der Luftkammer von höchstens 5 *mm*. Erschütterung ruft eine scheinbare Luftkammervergrößerung hervor. Bei Fleckeiern war die Größe der Kammer mitunter nicht sicher feststellbar. Unter der Ultralampe leuchten vollfrische, weiße Eier rot, braune samtartig; alte, weiße Eier leuchten blau, alte braune blauviolett. Kühleier lumineszieren sofort nach der Entnahme rot, sie verlieren diese Eigenschaft jedoch doppelt so schnell wie frische Eier. Allerdings ist eine Unterscheidung von frisch aus dem Kühlhaus entnommenen Eiern und von vollfrischen Eiern mit Hilfe der Ultralampe nicht möglich.

Über den Nachweis von Teerfarbstoffen im Hühnerei haben J. Großfeld und H. R. Kanitz[1]) Untersuchungen angestellt. Sie fanden, daß sich Teerfarbstoffe dadurch nachweisen lassen, daß man einen alkoholisch-ätherischen Auszug mit salpetriger Säure behandelt, wobei die Eidotterfarbstoffe zerstört werden im Gegensatz zu den Teerfarbstoffen. *Arbeitsvorschrift:* Der vom Eiklar abgetrennte Dotter wird mit einer Alkohol-Äther-Mischung (10 *ccm* 95%iger Alkohol + 30 *ccm* Äther) aufgenommen, durchgerührt und die Mischung danach filtriert. 5 *ccm* des gelben Filtrates werden im Reagensglas mit 1 *ccm* 5%ige Natriumnitritlösung und einigen Tropfen Salzsäure versetzt und dann kräftig umgeschüttelt. Da die Eidotterfarbstoffe dabei gebleicht werden, gibt sich der Sudanfarbstoff durch eine rote Farbe zu erkennen. Um den künstlichen Farbstoff auf Wolle zu färben, wurden die Dotter mit Alkohol-Äther ausgezogen; das Lösungsmittel wurde verdampft und der Rückstand mit alkoholischer Kalilauge verseift. Das in Wasser gelöste Verseifungsgemisch wurde mit Petroläther ausgeschüttelt, der gelbgefärbte Petroläther mit salpetriger Säure behandelt. Die durch den Sudanfarbstoff rot gefärbte Petrolätherlösung wurde verdampft, der Rückstand mit 5 *ccm* heißem Alkohol aufgenommen und dann in Eis gekühlt. Das ausgeschiedene Cholesterin wird abfiltriert und das Filtrat in 75 *ccm* mit Weinsäure angesäuertes Wasser gegossen. Aus dieser Lösung ließ sich der Farbstoff nach 3 Tagen (auf dem Wasserbad) auf Wolle auffärben. Natürliche Farbstoffe wie Capsantin, Carotin, Bixin werden durch salpetrige Säure auch ausgebleicht.

M. Irene Bailey[2]) hat den Gehalt an den gesamten festen Stoffen von Ganzei- und Eigelb refraktometrisch ermittelt. Aus einer Anzahl von Untersuchungen hat der Verfasser folgende Gleichungen abgeleitet:

Ganzei U. S. Extras	S = 497,0 R — 658,29
Ganzei U. S. Standards	S = 439,9 R — 579,49
Handelseigelb	S = 503,1 R — 663,15
Trockeneigelb	S = 542,4 R — 718,19
Mischung von Trockengelb und Handelseigelb	S = 565,4 R — 750,76

Hierin bedeutet S = % Trockenmasse, R = Refraktionsindex.

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **69**, 582 (1935). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 385 (1935).

Über den Nachweis von Pflanzenlecithin als Ei-Ersatz in Nahrungsmitteln berichtet D. Costa[1]). Da der Nachweis von Pflanzenlecithin als Ei-Ersatz in Lebensmitteln mit Hilfe des Jodbindungsvermögens infolge der Gegenwart von Ölen ungenaue Ergebnisse liefert, stützt sich der Verfasser auf die Feststellung des Cholesteringehaltes, der im Verhältnis zum Lecithinphosphorsäuregehalt in Pflanzenlecithin gering ist, und auf das Fehlen von Lecithinphosphorsäure, die an Eiweiß gebunden ist. R. Strohecker.

Untersuchung von Fleisch, Fischen und Fischkonserven. Eine einfache Methode zum Nachweis der Fleischfäulnis empfiehlt W. Walkiewicz[2]). Hierzu wird 1 *g* zerkleinertes Fleisch 30 Minuten lang mit 10 *ccm* Wasser ausgezogen und das Filtrat auf zwei Reagensgläser verteilt. In eines gibt man 3—4 *ccm* Sublimatlösung (1:1000), in das zweite die gleiche Menge mit Essigsäure angesäuerter, gleich konz. Sublimatlösung. Frisches Fleisch zeigt dann im ersten Reagensglas ein grauviolettes Wölkchen, während der Inhalt des zweiten Glases klar bleibt. Sinkt der p_H-Wert des Fleisches von anfänglich 7,0 auf 6,2, so wird das Wölkchen immer schwächer, um bei dem letzten Wert zu verschwinden. Später, bei höheren p_H-Werten, treten dann wieder Wölkchen auf. Bei Schweinefleisch wurde auch noch bei einem p_H-Wert unter 6,0 ein Wölkchen beobachtet, allerdings trat dann auch im angesäuerten Röhrchen ein solches auf.

Eine Methode zur Messung des elektrischen Widerstandes von Schweinefleisch und Speck empfiehlt F. H. Banfield[3]). Das Verfahren bezweckt vor allem, die gleichmäßige oder ungleichmäßige Verteilung des Salzes in gepökeltem Fleisch festzustellen. Die Methode stützt sich auf die übliche Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit der Fleisch- oder Speckgewebe. Die verwendete Elektrode besteht in der Hauptsache aus zwei dünnen Metalldrähten, die bis auf eine kleine Stelle an der Spitze isoliert sind. Beide Drähte sind an einem Block befestigt, der einen Griff trägt. Mit Hilfe dieser Elektrode ist es möglich, die Leitfähigkeit im Innern eines Fleischstücks zu ermitteln. Zur eigentlichen Messung können die üblichen Leitfähigkeitsapparaturen verwendet werden.

Vergleichende Betrachtungen über die Nitritbestimmung in Nitritpökelsalzen hat G. Stamm[4]) angestellt. Der Verfasser betont, daß das früher[5]) von ihm beschriebene Verfahren in jeder Hinsicht befriedigende Werte liefert, wenn man die durch die Gegenwart von Zucker (5—20%) hervorgerufenen erheblichen Störungen durch Zusatz von Kochsalz behebt. Der Verfasser macht die Beobachtung, daß die bei der Titration von Nitrit-Zuckerlösungen auftretenden Differenzen auf ein Minimum herabgedrückt wurden, wenn die Titration in einer 20%igen

[1]) Annali Chim. Appl. **25**, 355 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2854 (1936). — [2]) Ztschrft. f. Fleisch- u. Milchhyg. **46**, 171 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3235 (1936). — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. **54**, 411 T (1935). — [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **71**, 9 (1936). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **93**, 52 (1933).

Kochsalzlösung ausgeführt wurde. Vergleichende Versuche des Verfassers zeigten, daß die nach dieser Methode ermittelten Zahlen gut mit den nach den Verfahren von I. M. Kolthoff[1]) und G. Lunge[2]) erhaltenen Werten übereinstimmen, daß dagegen das Verfahren von J. Großmann wenig zuverlässige Werte liefert.

Eine verbesserte Methode zur Bestimmung von Nitraten in Fleisch und Fleischprodukten beschreibt W. C. Mc Vey[3]). Das Verfahren beruht auf der Reaktion zwischen Salpetersäure und m-Xylenol in Schwefelsäure. Zunächst werden die störenden Proteine durch Phosphorwolframsäure und die Chloride als Silberchlorid beseitigt. Nitrite werden, gegebenenfalls nach Bestimmung mit Sulfanilsäure-α-naphthylaminacetat, durch Permanganat zu Nitraten oxydiert. Die Nitrierung wird in 55—60%iger Schwefelsäurelösung vorgenommen, in der die Reaktion zwischen Salpetersäure und m-Xylenol bei 30—40° in 30 min beendet ist, ohne daß Nebenreaktionen auftreten. Mit Hilfe der Methode kann man noch 0,00025 *mg* Nitratstickstoff feststellen. In einer 10 *g*-Probe lassen sich 100 *mg* Nitrate in 1 *kg* mit einem Fehler von 2 *mg/kg*, bei 5 *mg/kg* mit einem Fehler unter 0,5 *mg/kg* feststellen. Das Verfahren ist schnell und einfach auszuführen.

Als Maßstab für den Frischzustand von Fischen haben F. Lücke und W. Geidel[4]) die Bestimmung des flüchtigen basischen Stickstoffs herangezogen. 5—10 *g* Fischfleisch, das im Fleischwolf zerkleinert worden ist, werden mit 300 *ccm* Wasser und 1—2 *g* Magnesiumoxyd versetzt und der Destillation unterworfen. Das Schäumen wird durch Zusatz von einigen Tropfen Octylalkohol oder einiger *ccm* Paraffinöl verhindert. Die Gesamtdauer der Destillation beträgt 35 min, davon sollen 10 min auf das Anheizen und 25 min auf die eigentliche Destillation entfallen. Das Destillat wird in 0,1 n-Schwefelsäure aufgefangen und der Säureüberschuß mittels 0,1 n-Natronlauge zurücktitriert. Der Gehalt an flüchtigem basischen Stickstoff wird auf 100 *g* Fisch berechnet. Alle untersuchten Fische: Hering, Kabeljau, Schellfisch, Rotbarsch, Seelachs, Lengfisch, Rotzunge und Weserbutt zeigten einen Anfangswert von etwa 20 *mg* flüchtigem basischen Stickstoff. Dieser Gehalt steigt bei der Lagerung zunächst langsam auf 30 *mg* an. Bei diesem Wert sind die Fische noch durchaus einwandfrei. Steigt der Wert auf über 30 *mg*, so ist die Haltbarkeit gefährdet. Bei 50 *mg* sind die Fische völlig verdorben. Die Grenze für eben noch brauchbaren Fisch liegt bei 40 *mg*; dieser Grenzwert soll jedoch noch genauer festgelegt werden.

W. Geidel[5]) bemerkt, daß nach seinen Versuchen die Bestimmung des flüchtigen basischen Stickstoffs für die Qualitätsbeurteilung von Fischmehl ungeeignet ist. Ebenso versagten die Bestimmung

---

[1]) Die Maßanalyse, II, 2. Aufl., S. 315 (1931); vergl. auch diese Ztschrft. **66**, 295 (1925). — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **4**, 629 (1891); vergl. diese Ztschrft. **50**, 460 (1911). — [3]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **18**, 459 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3720 (1935). — [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **70**, 441 (1936). — [5]) Ztschrft. f. Fleisch- u. Milchhyg. **46**, 215 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3424 (1936).

des Guanadins, die Fällung mit Zinkchlorid, mit Alkohol, Trichloressigsäure, Pikrinsäure und Phosphorwolframsäure. Auch M. Boury[1]) hat sich mit der Abschätzung des Verdorbenheitsgrades vom Fisch mit Hilfe der Bestimmung des flüchtigen Stickstoffs befaßt, dessen Menge neben dem Aussehen am besten den Frischzustand charakterisiert. Frische Fische zeigten an flüchtigem Stickstoff 0,0123—0,0234%, an Ammoniakstickstoff 0,0119—0,0222%.

Mit dem Zinn- und Bleigehalt von Fischkonserven hat sich H. Amphlett Williams[2]) befaßt. Von Ölsardinen enthielten die meisten Proben nur Spuren Blei, bei 10 Proben von insgesamt 38 Proben wurden Bleigehalte von 7—43 *mg* in 1 *kg* ermittelt. Die hoch bleihaltigen Proben stammen alle aus Portugal. Nach dem Verfasser trägt die Schuld an diesen Bleigehalten die portugiesische Kochmethode, bei der offenbar ein bleihaltiger Grill Verwendung findet. Brislinge, Pilcharde, Heringe, Krabben, Hummer u. a. waren frei von Blei oder enthielten nur Spuren. Auch Sild zeigt keine übermäßigen Bleigehalte. Dagegen wurde in Sild mehrfach Zinn festgestellt. Das Blei wurde nach der direkten colorimetrischen Methode, das Zinn nach G. S. Buchanan und S. B. Schryver[3]) bestimmt.

Über den Nachweis von Formaldehyd in mit Salz konservierten Lengfischen (engl. ling) berichtet G. A. Reay[4]). Der Verfasser fand in frischem und gesalzenem Fisch, dem kein Formaldehyd als Konservierungsmittel zugesetzt worden war, nach der Probe von S. B. Schryver[5]) wie auch nach den üblichen Methoden zum Nachweis von Formaldehyd in den Wasserdestillaten stets eine positive Reaktion, so daß diese Methoden für den Formaldehydnachweis ungeeignet sind. Zur qualitativen Bestimmung von Formaldehyd in Fischen eignet sich als Reagens das Phloroglucin. R. Strohecker.

Untersuchung von Zucker, Pentosanen, Stärke, Caramel. M. Šanderová, K. Šandera und V. Stehlik[6]) haben Leitfähigkeitsmessungen zur Bestimmung der Rübenasche herangezogen. Im Laufe mehrerer Campagnen haben die Verfasser das Verhältnis des Aschengehaltes der Rüben zu der elektrolytischen Leitfähigkeit des Digestionssaftes bestimmt. Dabei zeigte es sich, daß zwischen der Gesamtasche, der löslichen Asche, der Carbonat- und Sulfatasche einerseits und der Leitfähigkeit andererseits ein sehr schwankender Zusammenhang besteht. Dagegen waren die Beziehungen zwischen korrigierter Sulfatasche des Digestionssaftes und der Leitfähigkeit befriedigend, so daß sie zur Ermittlung eines Umrechnungsfaktors verwendet werden konnten, mit dessen Hilfe sich die korrigierte Sulfatasche aus der Leitfähigkeit errechnen läßt.

---

[1]) Chim. et Ind. 14. Congr. Paris (1934). Commun. 1 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3235 (1936). — [2]) Analyst **60**, 683 (1935). — [3]) Analyst **34**, 121 (1909); vergl. diese Ztschrft. **94**, 73 (1933). — [4]) Analyst **61**, 78 (1936). [5]) Ford Report **9** (1909). — [6]) Ztschrft. f. Zuck.-Ind. d. Tschechoslowak. Rep. **60**, 73 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1737 (1936).

K. Šandera[1]) bemerkt, daß auch bei einer weiteren Campagne zwischen der handelsüblichen Aschenbestimmung und der aus der Leitfähigkeit abgeleiteten Aschebestimmung übereinstimmende Ergebnisse erhalten wurden. Der durchschnittliche Aschegehalt nach der ersten Methode betrug 0,8862% (6700 Muster), während nach der Leitfähigkeitsmethode 0,8822% gefunden wurden. Die Ergebnisse berechtigen zur Einführung der konduktometrischen Aschebestimmung bis zu einem Aschegehalt von 1,00 oder bis 1,20.

Auch L. Sattler, J. E. Mull und I. Lorge[2]) betonen, daß sich die Asche in Rohrrohzuckerlösungen mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen an unfiltrierten Lösungen mit einer praktisch hinreichenden Genauigkeit berechnen läßt. Wird größere Genauigkeit gefordert, so sind filtrierte Lösungen zu verwenden. I. Sorgato[3]) betont die Vorzüge der konduktometrischen Methode zur Aschenbestimmung gegenüber der gewichtsanalytischen Bestimmung. Bei Rohzucker mit einem Aschengehalt über 0,5% benötigt man 100 *ccm* einer Lösung von 20 *g* Rohzucker in 400 *ccm* Wasser, während man bei Raffinaden mit weniger als 0,5% Asche 100 *ccm* verwendet, die in diesen Volumen 5 *g* Zucker enthalten.

F. Přidal[4]) empfiehlt eine Verbesserung des Konduktometers von Šandera, die eine Verringerung der Stromintensität zum Ziele hat, damit beim Stromdurchfluß Erwärmungen vermieden werden. Außerdem wird die optische Indikation des Gleichgewichtszustandes mit Hilfe von Glühlampen durch ein Milliampèremeter ersetzt.

A. Conlin[5]) hat zum Nachweis der Verfälschung von Ahornsirup die Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit herangezogen, die in folgender Weise ausgeführt wird: In einen 100 *ccm*-Meßcylinder bringt man 75 *ccm* Wasser und fügt 25 *ccm* Sirup zu. Danach wird gemischt und die Leitfähigkeit bei 20^0 oder 25^0 gemessen. Vergleiche sind natürlich nur bei ein und derselben Temperatur möglich. Die durchschnittliche Leitfähigkeit von kanadischen Sirupen ist höher als die der amerikanischen Sirupe. Auch die amerikanischen Sirupe unter sich sind in den Leitfähigkeiten wieder verschieden. Kanadische Ahornsirupe zeigten eine spezifische Leitfähigkeit von $144 \cdot 10^{-6}$ im Mittel von 400 Proben, während die Werte bei amerikanischen Sirupen zwischen 118 und $142 \cdot 10^{-6}$ schwankten.

C. Smolenski und T. Pietrzykowski[6]) befassen sich mit der konduktometrischen Bestimmung der Asche von Rübenrohsaft. Die Verfasser haben zunächst den Einfluß der Saftkonzentration auf die Leitfähigkeit geprüft und dann bei gleichbleibender Konzentration

[1]) Ztschrft. f. Zuck.-Ind. d. Tschechoslowak. Rep. **60**, 65 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3417 (1936). — [2]) Facts about Sugar **30**, 377 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3417 (1936). — [3]) Ric. Sez. sperim. Zuccheri **1**, 35 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 665 (1936). — [4]) Ztschrft. f. Zuck.-Ind. d. Tschechoslowak. Rep. **60**, 70 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1738 (1936). — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 426 (1935). — [6]) Publ. Inst. belge Améliorat. Betterave **3**, 295 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1331 (1936).

(2,5 *g* Trockensubstanz in 100 *ccm*) das Verhältnis γ zwischen Leitfähigkeit und Aschengehalt, auf 100 *g* Trockenmasse bezogen, festgestellt. Im Mittel betrug γ bei Digestionssaft von Zuckerrüben etwa 265. Als Leitfähigkeitswert wurde der Wert $\lambda \cdot 10^6$ verwendet. Bei Halbzuckerrüben betrug γ etwa 355, bei Diffusionssaft 300.

Mit den Grenzen der Anwendbarkeit der konduktometrischen Saccharisationsbestimmung von Säften bei der Verdampfung haben sich V. Dejmek und F. Stern[1]) befaßt. Geprüft wurde der Einfluß der Saftkonzentration auf die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Aschengehalt. Die Untersuchungen ergaben, daß die Leitfähigkeit es gestattet, bei auf $\pm 2^0$ eingestellten Temperaturen die Konzentration der Säfte mit einer Genauigkeit von $\pm 1^0$ bis $\pm 2^0$ Balling zu ermitteln, sofern die Abweichungen des Aschengehalts $\pm 0{,}2\%$ auf 100^0 Polarisation nicht übersteigen. Bei Säften, deren Konzentration unter 50^0 Balling liegt, sind Korrektionen erforderlich.

Auf Analysenschwierigkeiten bei Feinkornmelassen, die auf den oft in erheblichen Mengen enthaltenen Feinkrystallgehalt zurückzuführen sind, macht F. Kryž[2]) aufmerksam. Schwierigkeiten ergeben sich dadurch, daß sich das Feinkorn in kaltem Wasser schlecht löst. Man löst deshalb das doppelte Normalgewicht im 200 *ccm*-Kolben in heißem Wasser und kühlt vor der weiteren Behandlung wieder ab.

R. Ofner[3]) bemerkt zur quantitativen Invertzuckerbestimmung nach seiner Methode, daß es zweckmäßig ist, die bei Zimmertemperatur zu bereitende Lösung vor dem Auffüllen auf die Marke entsprechend zu erwärmen, um Schimmelpilzwachstum zu verhindern. Wendet man genau 1 *g* Substanz an, so entspricht jedes verbrauchte *ccm* der 0,0323 n-Jodlösung einem Invertzuckergehalt von 0,1%.

Mit der Reinheit und dem Feuchtigkeitsgehalt von Stärkesirupen haben sich W. R. Fetzer und J. W. Evans[4]) befaßt. Für einen gegebenen Baumégrad ist der Feuchtigkeitsgehalt von Stärkesirup und Stärkezucker abhängig von der Reinheit des Sirups oder Zuckers. Die Verfasser haben eine Reihe von Stärkesirupen und Stärkezuckern von verschiedenen Raffinerien analysiert, wobei sie feststellten, daß für gleiche Baumégrade und gleiche Reinheit der Feuchtigkeitsgehalt derselbe ist.

Mit der Bestimmung von reduzierendem Zucker und Saccharose in Pflanzen hat sich W. Z. Hassid[5]) befaßt. Nachstehend wird die vorgeschlagene Arbeitsweise geschildert: Das Pflanzenmaterial wird mit 80%igem Alkohol ausgezogen, der Extrakt wird eingedampft, bis 10 *ccm* zurückbleiben. Man fügt dann 5 *ccm* gesättigte Bleiacetatlösung zu und entfernt den Überschuß durch 10 *ccm* gesättigte

[1]) Ztschrft. f. Zuck.-Ind. d. Tschechoslowak. Rep. **59**, 351 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3711 (1935). — [2]) Ztschrft. f. Zuck.-Ind. d. Tschechoslowak Rep. **59**, 417 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3314 (1935). — [3]) Ztschrft. f. Zuck.-Ind. d. Tschechoslowak. Rep. **60**, 61 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1527 (1936). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 41 (1935). — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 138 (1936).

Phosphatlösung. Dann setzt man 0,3 *g* reine Tierkohle (carboraffin) zu, läßt unter Schütteln $^1/_2$ Stde. stehen und filtriert dann durch nachstehend beschriebenes Talkfilter: 25 *g* Talk werden in 500 *ccm* Wasser aufgeschwemmt. 25 *ccm* davon werden durch einen kleinen Büchnertrichter, der mit einem 5,5 *cm*-Filter bedeckt ist, unter wenig Saugen filtriert. Man saugt trocken, wäscht und saugt wieder trocken. Dann wird der behandelte Pflanzenextrakt durchfiltriert. 50 *ccm* des klaren Filtrats werden nach Zusatz von Methylrot mit einigen Tropfen 10%iger Essigsäure neutralisiert (p_H-Wert = 4,9). Alsdann werden 2—4 Tropfen Wallersteininvertase zugefügt. Nach 2stündigem Stehen bei 28° oder nach Aufbewahrung über Nacht bei Zimmertemperatur wird aufgefüllt. In 10 *ccm* der Lösung wird dann der reduzierende Zucker bestimmt. Hierzu setzt man zu 10 *ccm* der Lösung 25 *ccm* Alkaliferricyanidlösung [4 *g* $K_3Fe(CN)_6$ — 24 *g* Na_2CO_3, aufgefüllt zum Liter], erhitzt auf dem Wasserbad 10 min, kühlt, säuert an mit 10 *ccm* 5 n-Schwefelsäure und titriert mit 0,0135 n-Cerisulfatlösung gegen o-Phenanthrolin-ferrosulfat (0,695 *g* $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ — 1,485 *g* o-Phenanthrolinmonohydrat, gelöst in Wasser zu 100 *ccm*) als Indikator. Notwendig ist ein blinder Versuch aus Wasser, Invertase und 2 Tropfen des Indikators; man erhält so die Summen von reduzierendem Zucker und Saccharose. Den reduzierenden Zucker allein bestimmt man in ähnlicher Weise, indem man den geklärten Pflanzenextrakt auf 100 oder 200 *ccm* auffüllt und davon 10 *ccm* für die Titration verwendet. *Berechnungsbeispiel:* Wurden für 10 *ccm* Lösung aus 2 *g* trockenem Material, verdünnt zu 200 *ccm*, 16,2 *ccm* Cerisulfatlösung verbraucht und betrug der Verbrauch des Blindversuches 0,30 *ccm*, so ist:

$$\%\text{ reduzierender Zucker} = \frac{(16.2 - 0.3) \times 20 \times 100}{2.14 \times 2000}.$$

In einer längeren Abhandlung über die Umbildung der Zucker in Pflanzen gibt M. Nurmia[1]) einige Hinweise für die Bestimmung von Zuckern. Zur Bestimmung des Gesamtzuckers wurde so verfahren, daß der gesamte lösliche Zucker im Extrakt und die hydrolisierbaren Kohlehydrate im unlöslichen Rückstand getrennt bestimmt werden. Die Summe beider Werte ergab den Gesamtzucker. Eine einfache Salzsäurehydrolyse (3% Salzsäure, 3 Stdn.) konnte wegen der Möglichkeit der Zerstörung der Fructose nicht ausgeführt werden. Der lösliche Zucker wurde in dem proteinfreien Extrakt in der Weise ermittelt, daß ein aliquoter Teil mit 3% Salzsäure 30 min auf dem Wasserbad erhitzt wurde. Nach dem Abkühlen wurde neutralisiert und der reduzierende Zucker ermittelt (als Glucose berechnet). Der unlösliche Zucker wurde durch 3stündige Hydrolyse mit 3% Salzsäure erhalten. Zur Stärkebestimmung wurde der vom löslichen Zucker befreite Rückstand mit 50 *ccm* Wasser in einem 200 *ccm*-Kolben 5 min erhitzt und nach dem Abkühlen mit 5 *ccm* 1%iger Trockendiastase, etwas Kochsalz und 1 *ccm* Toluol versetzt. 20 Stdn. wird bei 30° bebrütet. In dem hydrolysierten Filtrat

[1]) Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser. A. **44**, Nr. 8 (1935).

wird dann der reduzierende Zucker bestimmt. Von den Zuckern kann man die Fructose in der Weise bestimmen, daß man die Zucker auf alkalische Kupferlösung (15 *g* $CuSO_4$, 250 *g* K_2CO_3, 100 *g* $KHCO_3$ im Liter) einwirken läßt, wobei nur Fructose, nicht dagegen Glucose oxydiert wird. Allerdings muß die Methode noch durchgearbeitet werden, da auch Glucose etwas reduziert. Was die indirekte Methode zur Bestimmung der Fructose angeht, bei der die Fructose im Gegensatz zur Glucose durch 8%ige Salzsäure bei 3stündigem Erhitzen zerstört wird, so fand der Verfasser, daß die Glucose nur mit etwa 10% Fehler ermittelt werden kann. Auch die direkte jodometrische Glucosebestimmung liefert in Pflanzenextrakten keine befriedigenden Werte; das gleiche gilt von der Kolthoffmethode, bei der Glucose mit Jod zerstört und die Fructose direkt bestimmt wird. Dagegen fand der Verfasser eine Kombination der Kolthoffmethode mit der Kruisheermethode als geeignet: 10—25 *ccm* der Lösung (= 50 *mg* reduzierenden Zucker) werden mit 20 *ccm* 0,1 n-Jodlösung und 3,0 *ccm* n-Natronlauge behandelt. Nach 20 min wird mit 0,5 *ccm* 5 n-Schwefelsäure angesäuert und der Jodüberschuß mit 1%iger Bisulfitlösung ($NaHSO_3$) zurücktitriert. Nach der Beseitigung der gebildeten Reaktionsprodukte durch neutrales Bleiacetat und nach Beseitigung des Bleiüberschusses mittels Alkalisulfats wird die Fructose nach Bertrand bestimmt. Dabei ist zu beachten, daß hier 50 *mg* Glucose 53 *mg* Fructose entsprechen. Die Genauigkeit beträgt $\pm 5\%$. Zur Bestimmung der Saccharose ermittelte der Verfasser die reduzierenden Zucker vor und nach der Inversion mittels Enzympräparaten. Der proteinfreie Extrakt wurde zur Bestimmung des Zuckers nach der Inversion mit 0,5 *ccm* Toluol und 0,2 *ccm* Invertinpräparat „Merck" Nr. 9098 versetzt und 3 Stdn. bei 30° gehalten. Danach wird der reduzierende Zucker bestimmt. Das Enzympräparat an sich bedingt keine Erhöhung der Reduktionskraft. Die Dextrine wurden in der Weise bestimmt, daß von dem gesamten, löslichen Zucker der nach Inversion mittels Invertin erhaltene Gehalt an reduzierendem Zucker, ausgedrückt als Glucose, abgezogen wurde. Aus den sonstigen Ergebnissen der Abhandlung ist hervorzuheben, daß Glucose und Fructose in der Pflanze ineinander übergeführt werden können. Die Umwandlung der beiden Hexosen ist regelmäßig von einer Saccharosesynthese begleitet. Saccharose kann aus Glucose, Fructose, Galactose und Maltose, nicht dagegen aus Dioxyaceton, Xylose oder Glycerin synthetisiert werden. Die Umwandlung der Hexosezucker ineinander findet schon im Stamm der Pflanze statt, wo auch der Sitz der Saccharosesynthese ist. Künstlich zugeführte Saccharose wurde zum Teil in dem Stamm hydrolysiert, zum Teil aber in hoher Konzentration in den Blättern abgelagert. „Saccharosefütterung" bedingt keine Erhöhung des Ascorbinsäuregehaltes. Die beschriebenen Untersuchungen wurden mit Triticum sativum, Avena sativa, Trifolium pratense und Vicia faba ausgeführt.

F. W. Zerban, W. J. Hughes und M. H. Wiley[1]) haben die

[1]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **18**, 118 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1137 (1936).

offiziellen Methoden zur Bestimmung reduzierender Zucker in Rohrrohzuckern verglichen. Die Allihnsche Methode lieferte, nach Korrektion mit der Formel von Browne, niedrigere Werte als die Methode von Herzfeld, dagegen lagen die Werte aus der Bestimmungsmethode nach Munson und Walker wesentlich höher als diejenige der Herzfeldmethode, was möglicherweise auf das verschiedene im Zucker vorliegende Verhältnis Dextrose:Lävulose zurückzuführen ist. Bei Versuchen mit Saccharose, der wechselnde Mengen Invertzucker zugefügt wurden, lieferte die Herzfeldmethode die besten Ergebnisse. Die niedrigen Werte nach Allihn erklären sich vielleicht daraus, daß in Gegenwart von Saccharose das Reduktionsverhältnis Dextrose:Lävulose verschoben ist.

Mit der quantitativen alkalimetrischen Bestimmung der Glykolyse hat sich J. N. Taran[1]) befaßt. In alkalischer Lösung erfolgt die Oxydation der Glucose durch Jod nach folgender Gleichung:

$$C_6H_{12}O_6 + J_2 + 3\,NaOH = C_6H_{11}O_7Na + 2\,NaJ + 2\,H_2O.$$

Der Verfasser verwendet zur Glucosebestimmung nicht das Jod, sondern das Alkali. *Arbeitsvorschrift:* Die zu prüfende Substanz wird in so viel Wasser gelöst, daß der Glucosegehalt etwa 1% beträgt. 10 *ccm* der neutralen Lösung werden in einem 300 *ccm*-Erlenmeyerkolben mit 25 *ccm* 1,3%iger Jodlösung und unter Umrühren langsam mit 30 *ccm* 0,1 n-Natronlauge versetzt. Nach 10 min setzt man 25 *ccm* 0,12 n-Salzsäure zu und beseitigt nach dem Umrühren das frei gewordene Jod mit 10%iger Thiosulfatlösung. Zur farblosen Lösung gibt man 1 *ccm* einer 0,1%igen alkoholischen Thymolphthaleinlösung und titriert den Salzsäureüberschuß mittels 0,1 n-Natronlauge zurück. 1 *ccm* 0,1 n-Natronlauge = 0,006 $C_6H_{12}O_6$. Die Genauigkeit beträgt 0,05%.

Die Bestimmung von Glucose, Galactose und Lactose nebeneinander haben Mary Scott und E. S. West[2]) zum Gegenstand von Untersuchungen gemacht. Nach den angegebenen Verfahren werden zunächst die Titrationswerte nach Shaffer-Somogyi vor und nach der Vergärung mit Bäckereihefe bestimmt (Wert A , bezw. B). Weiterhin wird dieselbe Titration nach $2^1/_2$stündiger Hydrolyse mit 2 n-Schwefelsäure und anschließender Neutralisation durch Bariumcarbonat durchgeführt (Wert C, bezw. D). Rechnerisch ergibt sich dann:

1. Glucose in Originallösung = (A − B) × Glucosefaktor.
2. Ursprüngliche Glucose + Glucose aus Lactosehydrolyse = (C − D) × 2 × Glucosefaktor.
3. Ursprüngliche Galactose + Galactose aus Lactosehydrolyse = D × 2 × Galactosefaktor.
4. Glucose aus Lactose = Wert 2 − Wert 1.
5. Galactose in der ursprünglichen Lösung = Wert 3 − Wert 4.

---

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **8**, 562 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1926 (1936). — [2]) Proc. Soc. exp. Biol. Med. **34**, 52 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3727 (1936).

E. Roboz und G. Vavrinecz[1]) bestimmen den Invertzucker und andere reduzierende Zucker ohne Filtration des Cuprooxydes. Sie haben eine Methode ausgearbeitet, nach der der Kupferüberschuß der Fehlingschen Lösung und ähnliche Lösungen rascher und genauer als nach Bruhns ermittelt wird. Das in der Lösung schwebende Kupferoxydul sowie der von der Bleiklärung zurückgebliebene Bleigehalt stören nicht. Das notwendige Kaliumjodid wird in festem Zustand vor der Ansäuerung in die zu titrierende Flüssigkeit gegeben, die nach dem Ansäuern mit 10%iger Salzsäure sofort titriert wird.

Eine Bestimmungsmethode für Fructose in Gegenwart von Glucose und Saccharose hat M. Nordlund[2]) ausgearbeitet, da die bisherige Methode, bei der zunächst der gesamte reduzierende Zucker und dann die Glucose nach R. Willstätter und G. Schudel[3]) bestimmt wird, nicht befriedigt. Der Verfasser geht so vor, daß er zunächst eine bestimmte Menge der zu untersuchenden Lösung mit Jod und Natronlauge nach Willstätter-Schudel behandelt, nur wird die dort verwendete 0,1 n-Lauge durch n-Lauge ersetzt. Nach 20 min langem Stehen bei Zimmertemperatur wird mit 5 n-Schwefelsäure angesäuert und der Jodüberschuß mit Sulfit zurücktitriert. Alsdann wird festes Bleiacetat zur Ausfällung der Reaktionsprodukte zugesetzt und nach Filtration durch ein trockenes Filter der Bleiüberschuß mit festem Kaliumsulfat beseitigt. In einem aliquoten Teil des Filtrats wird dann die Fructose nach einer der üblichen Reduktionsmethoden bestimmt. Das Verfahren hat den Vorteil, daß die Fructose im Gegensatz zu dem früheren Verfahren direkt bestimmt wird. Die Methode wird durch Peptonmischungen, Oxysäuren und Alkohole nicht gestört.

Eine Bestimmung der Lactose in verschiedenen Lebensmitteln beschreiben D. A. Magraw und C. W. Sievert[4]). 16,25 *g* Substanz werden mit 100 *ccm* Äther entfettet. Wenn der Äther kurze Zeit eingewirkt hat, läßt man die Substanz absitzen und dekantiert die Ätherlösung. An einem warmen Platz läßt man dann die Ätherreste des Rückstandes verdunsten. Man bringt diesen mit 200 *ccm* destilliertem Wasser in einen Meßkolben (300 *ccm*) und digeriert 30 min auf dem heißen Wasserbad. Nach dem Abkühlen wird aufgefüllt und die unlösliche Substanz abzentrifugiert. Zu 150 *ccm* der Lösung setzt man in einem 200 *ccm*-Kolben 100 *mg* tierische Diastase, 75 *mg* Invertase-Melibiase und 1,5—2 *g* Bäckereihefe. Man fermentiert 40—48 Stdn. bei 24,4 bis etwa 26,7°, füllt auf, beseitigt die Hefe durch Zentrifugieren und dampft 190 *ccm* auf 25—30 *ccm* ein. Diese Menge wird mit heißem Wasser in einen 100 *ccm*-Meßkolben gespült. Hierauf setzt man 10 *ccm* gesättigte neutrale Bleiacetatlösung zu und füllt auf. Der Niederschlag wird abzentrifugiert. Zu 50 *ccm* der Lösung gibt man in einem 100 *ccm*-Meßkolben 2,5 *ccm* 5%ige Quecksilberchloridlösung, läßt unter öfterem Schütteln

[1]) Magyar chem. Folyóirat **41**, 192 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3374 (1936). — [2]) Acta Chemica Fennica Nr. 10 (1934). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **60**, 53 (1921). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 106 (1935).

20—30 min stehen und setzt dann 5 *ccm* einer 20%igen Phosphorwolframsäure-Lösung zu. Nach dem Auffüllen wird wieder zentrifugiert. Die klare Lösung wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt und die Mischung filtriert. Aus 50 *ccm* des Filtrats entfernt man den Schwefelwasserstoff durch Erhitzen. In der zurückbleibenden Lösung bestimmt man den Milchzucker, indem man den erhaltenen Kupferniederschlag in 5 *ccm* Salpetersäure (1:1) löst und das Kupfer titrimetrisch ermittelt.

Über die polarimetrische Bestimmung der Glutiminsäure berichtet F. Massa[1]). Glutiminsäure ist linksdrehend, sie besitzt einen Drehungsexponenten $[\alpha]_D$ von — 9,9. Ein besonders starkes spezifisches Drehvermögen besitzt die Quecksilberverbindung der Säure. Auch das Natriumsalz dreht stärker links als die reine Säure. Auf Grund dieser Befunde hat Massa versucht, in den verschiedenen Erzeugnissen der Zuckerfabrikation die Glutiminsäure polarimetrisch zu bestimmen. Es gelang ihm jedoch nur, 67—70% der ursprünglich vorhandenen Glutiminsäure zu erfassen. Weiterhin hat der Verfasser den Einfluß von den hauptsächlichsten in der Melasse enthaltenen optisch aktiven Stoffen wie Asparagin, Glutaminsäure und Glutiminsäure auf die polarimetrische Bestimmung der Saccharose geprüft. Dabei zeigte sich, daß die Polarisationsverminderung durch vorhandene optisch aktive Stickstoffverbindungen im Mittel 1,8—2,2% der Gesamtpolarisation beträgt. 75% dieser Verminderung sind auf Glutiminsäure zurückzuführen.

Die Bestimmung des Kalkes, bezw. der Oxalsäure in den Erzeugnissen der Zuckerfabriken nimmt M. Kmínek[2]) nach einer Halbmikromethode vor, die auf der Titration mit Permanganat unter Verwendung eines Indikators beruht. Zur Bestimmung der Oxalsäure wird zunächst mit Calciumchlorid gefällt, der Niederschlag in 20%iger Salpetersäure gelöst und mittels Permanganats nach Zusatz einer 0,1%igen wäßrigen Erioglaucinlösung als Indikator titriert. Erioglaucin ist ein Farbstoff der Triphenylmethanreihe, der in schwach saurem Medium grün ist und nach Zusatz von Permanganat über Grün nach Rosa umschlägt. Zur Beschleunigung der Reaktion zwischen Permanganat und Oxalsäure benutzte der Verfasser die Reaktion von Permanganat und Ferrosalz in Form der Rücktitration. Auf diesem Weg kann die Oxalsäure in Zuckerlösungen schon in Mengen von 1 *mg* an aufwärts bestimmt werden. Zur Bestimmung des Kalkes fällt man das Calciumoxalat mittels Oxalsäuredimethylesters aus. Saccharose hat auf die Genauigkeit der Methode keinen Einfluß. Zweckmäßig ist wegen der Gefahr des Mitreißens organischer Stoffe eine Doppelfällung, wozu sich die Aluminium- und die Calciumniederschläge eignen.

S. Sanyal[3]) bestimmt die Zuckerrohrfaser auf indirektem Weg. Von dem Zuckerrohr, das zu den Mühlen geht, werden im Verlauf von 1—4 Stdn. Probe gezogen und darin der Feuchtigkeitsgehalt in % (W)

[1]) Ind. saccarif. ital. **28**, 348 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2847 (1936). — [2]) Ztschrft. f. Zuck.-Ind. d. Tschechoslowak. Rep. **60**, 81 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1738 (1936). — [3]) Intern. Sugar-Journ. **37**, 390 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1738 (1936).

und die Brixgrade (B) des auf einer Handmühle ausgepreßten Saftes ermittelt. Die in 100 Teilen Rohr enthaltene Faser (F) berechnet sich dann nach der Gleichung:

$$F = 100 - 100\,W/(100 - B).$$

Da der abgepreßte Saft nicht identisch ist mit dem Saft des Rohrs, so erhält man zu niedrige Werte. Um größere Genauigkeit zu erzielen, schlägt der Verfasser ein Korrektionsverfahren vor.

Zur schnellen Bestimmung des schädlichen Aminostickstoffs in den Erzeugnissen der Zuckerindustrie empfiehlt H. Riehm[1]) die Formoltitration. Ammoniumverbindungen werden vorher durch wiederholten Permutitzusatz entfernt. Um auch Amidogruppen zu bestimmen, die hierbei zunächst nicht erfaßt werden, muß die Amidogruppe durch Säurehydrolyse verseift werden. Die Zunahme des formoltitrierten Stickstoffs gibt den Amidwert an. Riehm gibt eingehende Arbeitsvorschriften.

Die refraktometrische Bestimmung der Trockensubstanz in invertzuckerhaltigen Zuckersirupen ergab nach H. C. S. de Whalley[2]) um 1% zu niedrige Werte. Der Verfasser hat daher einen aus Versuchen abgeleiteten Korrektionsfaktor von 0,022 ermittelt. Hat man z. B. 48% Invertzucker gefunden, so muß der Wert für die Trockensubstanz um $48 \cdot 0{,}022 = 1{,}05\%$ erhöht werden.

O. Fernández und M. de Mingo[3]) befaßten sich mit der quantitativen Bestimmung der Pentosane in Nahrungsmitteln. Sie verfahren in der Weise, daß sie das 24 Stdn. lang mit Säure behandelte Material der Destillation nach Tollens-Krüger unterwerfen. Da bei dieser Vorbehandlung die Furfurolbildung gleichmäßig und intensiv erfolgt, braucht man nur 350 *ccm* Destillat aufzufangen. Die Fällung des Furfurols erfolgt durch Zusatz einer Lösung von 1 *g* 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 100 *ccm* 20%iger Schwefelsäure. Der Niederschlag wird abgesaugt, gewaschen, bei 110° getrocknet und gewogen. Für Furfurol gilt der Faktor 0,3478, für Pentosan 1,88.

G. Oschmjan[4]) empfiehlt eine Pentosanbestimmungsmethode: Hierzu wird die etwa 60 *mg* Pentosanen entsprechende Einwage, bei Flüssigkeiten der Trockenrückstand, mit 100 *ccm* Salzsäure (D 1,06) in einem 300 *ccm*-Rundkolben der Destillation unterworfen. Man treibt zunächst 25 *ccm* Destillat über und bringt dieses in ein verschlossenes Gefäß. Durch einen Tropftrichter läßt man nun in den Destillationskolben, ohne die Destillation zu unterbrechen, 25 *ccm* Salzsäure zutropfen und wiederholt die Destillation. Das Destillationsverfahren wird so lange in dieser Weise durchgeführt, bis das Gesamtvolumen der Einzeldestillate 250 *ccm* beträgt, was meist nach $2^1/_2$ Stdn. erreicht ist. Das Destillat wird einer zweiten Destillation unterworfen derart, daß innerhalb 45 bis

[1]) Journ. f. Wirtschaftsgruppe Zuck.-Ind. **85**, 381 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1331 (1936). — [2]) Intern. Sugar-Journ. **37**, 353 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 666 (1936). — [3]) An. Soc. Españ. Fis. Quim. **32**, 382 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 2920 (1934). — [4]) Gär.-Ind. (russ.) **11**, 26 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1531 (1936).

50 min 100 *ccm* übergehen. In 10 *ccm* dieses Destillats wird die Acidität mittels 5 n-Natronlauge bestimmt. 10 *ccm* des Destillats werden nun zunächst mit der entsprechenden Menge Natronlauge versetzt und auf 50 *ccm* mit Wasser ergänzt. Zu diesen 50 *ccm* gibt man je 25 *ccm* Fehlingsche Lösung I und II und erhitzt 20 min im siedenden Wasserbad. Aus der ausgeschiedenen Kupfermenge berechnet man den Furfurolgehalt.

M. Kudrjawzewa[1]) hat verschiedene Methoden zur Bestimmung der Pektinstoffe einer Nachprüfung unterzogen. Am einfachsten ist die auf der Extraktion mittels Salzsäure und Citrats beruhende Methode von Conrad. Zur Untersuchung der Umwandlung der Pektinstoffe beim Reifen und Lagern hat der Verfasser ein Verfahren zur Bestimmung des löslichen Pektins ausgearbeitet. Die mit Wasser angeweichte Substanz wird mit Sand verrieben, 6—10mal mit Wasser extrahiert und dann mit Calciumchlorid gefällt. Bei Mandarinen nahm der Pektingehalt während der Reifung von 24,34 auf 17,41 ab. Das lösliche Pektin nimmt gegen Ende der Reifung schnell zu. Beim Lagern unreifer Mandarinen nahmen die Pektine nicht ab, jedoch fand eine Zunahme des löslichen Pektins statt.

Methoden zur Bestimmung von Pentosan in Citrusfrüchten als Furfurol geben W. B. Sinclair und E. T. Bartholomew[2]) an. Mittels der Bromat-Methode läßt sich das Furfurol bestimmen. Keine Rolle spielt es, ob das Furfurol aus saurer Lösung abdestilliert oder mit Wasserdampf übergetrieben wird. Dasselbe gilt für die Bestimmung von Xylose und Arabinose als Furfurol. Die Umwandlung dieser Pentosen erfolgt nicht quantitativ. Bei Xylose nur zu 96%, beim Furfurol nur zu etwa 80% der Theorie. Citrusgewebe enthält im übrigen noch andere Stoffe, die bei der Furfuroldestillation mit übergehen und deshalb bei der Bromatmethode erfaßt werden. Nach der Phloroglucinmethode stören diese Stoffe nicht.

Über die biologische Zuckerbestimmung mit Hilfe des Colibazillus berichtet K. P. Jacobsohn[3]). Es handelt sich hier um eine gasanalytische Methode, die darauf beruht, daß Glucose in bicarbonathaltiger Ringerlösung durch Colibazillen anaerob vergoren und durch die infolge Säurebildung in Freiheit gesetzte Kohlensäure manometrisch ermittelt werden kann. Der Verfasser kommt auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Ergebnis, daß aus den manometrischen Zuckerbestimmungen mit Hilfe des Colibazillus keine weitgehenden Schlüsse gezogen werden dürfen.

J. Mayrhofer[4]) betont, daß zur Bestimmung der Säure in Stärke die Titration mit Phenolphthalein oder Methylorange unzuverlässig ist, die potentiometrische Säurebestimmung dagegen gut übereinstimmende Werte liefert. Ein allgemeiner Säurehöchstwert für die

[1]) Bull. Appl. Botany, Genetics Plant Breed. **5**, 203 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2650 (1936). — [2]) Americ. Journ. Bot. **22**, 829 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2597 (1936). — [3]) Biochem. Ztschrft. **220**, 461 (1930). — [4]) Österr. Chem. Ztg. **38**, 178 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 909 (1936).

Stärke läßt sich nicht festlegen. Hohe Säuregrade (bis 20 *ccm* 0,1 n-Säure für 100 *g*) sind bei exotischen Stärken als natürliche Bestandteile anzusprechen. Der deutsche Normenausschuß nimmt für Primaware den Grenzwert 15,0 *ccm* n-Säure, entsprechend einem p_H-Wert von 3, an.

E. Jekel[1]) betont, daß der Säuregrad für die als Wurstzusatz zu verwendende Stärke von geringer Bedeutung ist. Zur Bestimmung des Säuregrads gibt der Verfasser folgendes Verfahren an: Zu 20 *g* Stärke, die in 100 *ccm* Wasser aufgeschlemmt sind, gibt man 2 *ccm* 2%ige Phenolphthalein-Lösung, 0,5 oder 1,0 *ccm* 0,1 n-Natronlauge, schüttelt und titriert nach 1 min mit 0,1 n-Salzsäure zurück.

A. Joszt und S. Moliński[2]) haben eine Reihe von Caramelnachweismethoden miteinander verglichen. Als empfindlichste ist die Methode von A. Jägerschmidt anzusprechen. Sie wird in der Weise durchgeführt, daß 100 *ccm* Lösung zunächst mit 2 *ccm* wäßriger Eiweißlösung (1:1) geklärt werden, indem man unter Rühren bis zur vollständigen Eiweißkoagulation erwärmt (15—70 min). Das Filtrat wird zum Sirup auf dem Wasserbad eingedampft, der Äthylätherextrakt hergestellt und in einem Porzellanschälchen verdampft. Der Rückstand wird mit 2 Tropfen Resorcin-Salsäure (1 *g* Resorcin in 100 *ccm* konz. Salzsäure) versetzt. Bei Anwesenheit von Caramel tritt die auf der Gegenwart von Oxymethylfurfurol beruhende Rotfärbung auf. Die Verfasser haben weiterhin den nach dem Eindampfen erhaltenen Sirup an Stelle von Äther mit Aceton extrahiert und den Acetonextrakt nach dem Filtrieren mit dem gleichen Volumen konz. Salzsäure versetzt. Eine violettrote Farbe deutet die Anwesenheit von Caramel an. Die letztere Methode haben die Verfasser auch quantitativ durchgeführt. Beim Vergleich der beiden Ausführungsformen wurde bei der zuerst beschriebenen Methode die größere Empfindlichkeit festgestellt. Zu beachten bleibt, daß bei Gegenwart einer Ketose (Fructose) durch Einwirkung höherer Temperatur oder durch Einwirkung einer organischen Säure Oxymethylfurfurol entsteht, was Fehlschlüsse veranlassen kann. R. Strohecker.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

K. Fresenius.

Zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl. Einen Vergleich der Kjeldahlmethode mit der von Dumas bei einigen landwirtschaftlichen Produkten hat P. Anne[3]) angestellt. Bezüglich der Dumasmethode schickt der Verfasser voraus, daß er das Kohlendioxyd aus einem Brei von Natriumbicarbonat dadurch entwickelt, daß er verdünnte Schwefelsäure auftropfen läßt. Die durch Kalilauge nicht absorbierbaren Gase, die aus dem Bicarbonat oder dem Wasser, gelegentlich auch aus dem Kupferoxyd stammen, werden vor der Verbrennung durch

[1]) Österr. Chem. Ztg. **38**, 198 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3230 (1936). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **71**, 19 (1936). — [3]) Ann. falsific. **27**, 220 (1934).

Evakuieren entfernt. Bei der Kjeldahlmethode verwendete Anne 20 *ccm* konz. Schwefelsäure, 1 *g* Quecksilber, 5 *g* Kaliumsulfat. Nach der Entfärbung wurde 1 Stde. lang erhitzt. Nachstehend das Ergebnis des Vergleichs:

Gegenstand	Dumas-methode % N	Kjeldahl-methode % N	% Abweichung Dumas-Kjeldahl
Kleber	11,29	11,25	+ 0,35
Getreidemehl	1,71	1,54	+ 9,9
Erdnußkuchen . . .	7,95	7,67	+ 3,5
Sojabohnen	7,3	7,0	+ 4,1
Saubohnen	4,12	3,86	+ 6,3
Huminsäuren . . .	3,86	3,86	± 0
Getrocknetes Blut .	13,73	13,10	+ 4,6
Horn	12,99	12,25	+ 5,7

Abgesehen von den Untersuchungsergebnissen bei Kleber und Huminsäuren liefert also die Kjeldahlmethode niedrigere Werte — 3,5 bis 9,9% — als die Dumasmethode. Infolge der großen Abweichung bei Getreidemehl und Bohnen trat die Frage auf, ob der Stärkegehalt vielleicht die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl stört. Dahingehende Versuche mit Mehl und Klebermischung an mit Stärke oder mit gewöhnlichem und durch Äther entfettetem Mehl haben jedoch ergeben, daß diese Zusätze keinerlei Einfluß auf die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl haben. Gewisse Forscher geben zu, daß die den Kleber bildende stickstoffhaltige Substanz ihre Beschaffenheit wechselt, während man sie aus dem Mehl extrahiert; auch darf man nicht vergessen, daß der Kleber nicht die Gesamtheit der stickstoffhaltigen Substanz des Getreidemehles darstellt. — Daraus ist zu schließen, daß — wie auch M. Lemoigne, R. Désveaux und P. Monguillon[1]) ausgeführt haben — die Dumasmethode allein genaue Bestimmungen gewährleistet, daß man aber nicht daran denken kann, sie für praktische Zwecke laufend zu benutzen. Die Kjeldahlmethode erlaubt im allgemeinen nicht, den Gesamtstickstoff zu bestimmen, trotzdem gibt sie sehr gut übereinstimmende Resultate, wenn man stets unter den gleichen Bedingungen arbeitet, und sie liefert Zahlen, die, ohne einen absoluten Wert zu haben, sich mit den bei verschiedenen Mustern des gleichen Untersuchungsobjektes erhaltenen Werten vergleichen lassen. Man kann sie wegen ihrer Bequemlichkeit weiterhin in vielen Fällen anwenden, wenn man dem Grad der Genauigkeit Rechnung trägt, den man von ihr erwarten kann.

Über den Wert der Kjeldahlmethode haben sich M. Lemoigne, R. Désveaux und P. Monguillon[1]) geäußert. Nach Schilderung der Vorzüge und Nachteile der Kjeldahlmethode gegenüber den Methoden

[1]) Ann. falsific. **27**, 216 (1934).

von Dumas, Will und Varrentrapp oder H. ter Meulen[1]) berichten sie über Versuche, den Stickstoffgehalt des als besonders schwierig zu analysierenden Caseins nach verschiedenen technischen Ausführungsformen der Kjeldahlmethode zu bestimmen: I. Verfahren nach J. W. Gunning: Mit Kupfersulfat und Kaliumsulfat: 1 *g* Casein (das Muster wurde sorgfältig gleichförmig gemacht durch Durchtreiben durch ein Sieb Nr. 100 und wurde in einer Flasche mit Schliffstopfen aufbewahrt) wird mit 2 *g* Kupfersulfat und 10 *g* Kaliumsulfat gemischt und mit 20 *ccm* Schwefelsäure übergossen. Man erhitzt in langhalsigem, mit Trichter bedecktem Kolben nach dem Entfärben noch 5 Stdn. lang

a) Einfluß der Kaliumsulfatkonzentration bei Benutzung des Musters I: Bei 10 *g* Kaliumsulfat und 2stündigem Erhitzen nach der Entfärbung wurden bei 13 Bestimmungen maximal 12,79% N im Casein
minimal 12,57% „ „ „
Mittel 12,69% „ „ „
gefunden. Die Abweichung zwischen den extremen Werten betrug also 1,73%. Bei Zugabe von 20 *g* Kaliumsulfat wurden
maximal 12,68%
minimal 12,54%
Mittel 12,55%
gefunden. Die Abweichung zwischen den extremen Werten betrug demnach 1,8%. Bei Zusatz von 50 *g* Kaliumsulfat entstand eine namhafte Differenz, das Mittel betrug 12,27%. Mithin verminderte sich das Resultat bei Vermehrung des Kaliumsulfatzusatzes.

b) Einfluß der Erhitzungsdauer nach der Entfärbung: Benutzt wurde das Muster III. Bei Zugabe von 10 *g* K_2SO_4 wurden gefunden:
nach 1stündigem Erhitzen nach der Entfärbung 11,5—12,5%,
Mittel 12,0%, Abweichung 1%
nach 2stündigem Erhitzen nach der Entfärbung 12,29—12,37%,
Mittel 12,33%, Abweichung 0,08%
nach 3stündigem Erhitzen nach der Entfärbung 12,47—12,48%,
Mittel 12,47%, Abweichung 0,01%
nach 5stündigem Erhitzen nach der Entfärbung 12,45—12,50%,
Mittel 12,47%, Abweichung 0,05%.
1 Stde. Erhitzung nach der Entfärbung genügt also nicht; die Resultate sind zu niedrig und überhaupt unregelmäßig. Die Verfasser erhitzen seit langem nach der Entfärbung 3 oder 4 Stdn.

c) Einfluß der Einwage bei konstantem Kaliumsulfatgewicht (10 *g*), Kupfersulfat 2 *g*, Schwefelsäure 20 *ccm*, Kochdauer 4 Stdn. nach der Entfärbung. Benutzt wurde Muster II:
Einwage 1 *g* Casein. Gefunden wurden 12,47—12,48% N,
Mittel 12,47%, Abweichung 0,01%
Einwage 0,5 *g* Casein. Gefunden wurden 12,53—12,58% N,
Mittel 12,55%, Abweichung 0,05%

[1]) H. ter Meulen und J. Heslinga, Nouvelles Méthodes d'analyse chimique organique (1931).

Einwage 0,25 *g* Casein. Gefunden wurden 12,56—12,62% N,
Mittel 12,59%, Abweichung 0,06%
Einwage 0,1 *g* Casein. Gefunden wurden 12,70—12,78% N,
Mittel 12,74%, Abweichung 0,08%
Einwage 0,05 *g* Casein. Gefunden wurden 12,75—12,78% N,
Mittel 12,76%, Abweichung 0,03%.
Wie bei den anderen Untersuchungen waren blinde Versuche vorausgegangen, um die in den Reagenzien möglicherweise vorhandenen Ammoniakspuren zu erfassen und in Rechnung zu stellen; diese kleinen Mengen spielen bei 1 *g* Einwage keine Rolle, fallen aber bei viel kleineren Einwagen ins Gewicht. Die Resultate zeigen eine merkliche Steigerung des Stickstoffresultats bei Verminderung der Einwage (zwischen 1 *g* und 0,05 *g* Einwage im Mittel von 0,29 auf 2,25% des Stickstoffs).

II. Verfahren nach A. Boivin[1]). Hierzu wurde Muster I verwendet. Boivin benutzt zu seiner Mikromethode Kaliumsulfat, Kupfersulfat und Quecksilberoxyd und zersetzt den Quecksilberammoniumkomplex mit Hyposulfit; er erhält dabei vorzügliche Ergebnisse. Lemoigne und seine Mitarbeiter benutzten zur Makrobestimmung 2 *g* Kupfersulfat, 2 *g* Kaliumsulfat und 2 *g* Quecksilberoxyd, bekamen aber damit geradezu mangelhafte Resultate; die Extreme waren 12,26 und 12,63, das Mittel 12,43%. Erhitzt wurde nach der Entfärbung einheitlich 4 Stdn.

III. Verfahren mit Quecksilber. Die ursprüngliche Methode: Muster I wieder unter Anwendung von Hypophosphit zur Zerlegung des Quecksilberammoniumkomplexes. Nach 2stündigem Erhitzen erhielten die Verfasser fast genau die Resultate des Gunningverfahrens 12,57 bis 12,69, Mittel 12,63%.

IV. Verfahren nach P. Fleury: Unter Anwendung von 1 *g* Casein, 5 *g* Kaliumsulfat, 5 *ccm* Schwefelsäure und 15 *ccm* Phosphorsäure. Verwendet wurde das Muster I. Die
Erhitzungsdauer nach der Entfärbung betrug 15 min;
gefunden wurden 12,13—13,26%, Mittel 12,69
Erhitzungsdauer nach der Entfärbung betrug 60 min;
gefunden wurden 13,09—13,37%, Mittel 13,23
Diese Methode gibt also geradezu höhere Resultate; unglücklicherweise ist sie praktisch unbrauchbar, weil sich die Kolben zu rasch abnutzen.

Schlußfolgerungen: Man kann bei Caseinanalysen nach Kjeldahl unveränderliche genaue Resultate unter Arbeitsbedingungen erhalten, die genau festzulegen sind: a) genau bestimmte Kaliumsulfatmenge, ein Überschuß bringt Verluste, b) die Erhitzungsdauer nach der Entfärbung soll 3—4 Stdn. betragen, c) die Menge der anzuwendenden Substanz soll weniger als 1 *g* betragen. Man sieht, daß die Kjeldahlmethode nur bei enger Begrenzung der Versuchsbedingungen vergleichbare Werte liefert.

Vergleich der Kjeldahlmethode mit der Dumasmethode: Die Verfasser analysierten nach dem Kjeldahl-Gunningverfahren und

[1]) Bull. de la soc. de chim. biol. **11**, 1269 (1929).

nach Dumas eine Reihe von Produkten, außer Casein noch Getreidemehle, Ölkuchen, getrocknetes Blut, Horn und Eiweiß. Die Kjeldahlmethode wurde mit 10 *g* Kaliumsulfat, 2,5 *g* Kupfersulfat, 1 *g* Untersuchungsmaterial und 20 *ccm* Schwefelsäure unter 4stündigem Kochen nach der Entfärbung ausgeführt. Dabei gab die Dumasmethode stets höhere Resultate; die Differenzen sind meist zu vernachlässigen, aber bei Getreide doch wichtig. Man kann in der Tat nicht vorschlagen, die Kjeldahlmethode zu verlassen, welche andere außerordentliche Vorzüge hat, aber man muß ihre Fehler und ihre besonderen Eigenarten kennen. Man hat bei ihrer Anwendung auf folgendes zu achten: a) bei wissenschaftlichen Untersuchungen hat man sich durch vorhergehende Versuche zu vergewissern, daß die Kjeldahlmethode anwendbar ist, weshalb eine Anzahl Dumasbestimmungen vorauszugehen hat. 2. Bei Industrie- und Handelsanalysen darf man nicht vergessen, daß die Kjeldahlmethode tatsächlich nur die Bestimmung einer Meßzahl ist. Infolgedessen ist es unerläßlich, eine genau bestimmte Arbeitsweise einzuhalten und genau anzugeben. K. Fresenius.

Ein genaues Verfahren zur Bestimmung von Stickstofftrioxyd in Nitrose schildern S. D. Besskow und O. A. Sliskowskaja[1]). Ausführliche Erörterungen über die Zusammensetzung der Nitrose und ihrer Zersetzungsprodukte mit Wasser weisen auf die Schwierigkeit hin, die Nitrose ohne Verlust von gasförmig entweichenden Produkten zu titrieren. Die Verfasser schlagen folgendes Verfahren vor: In einem kleinen offenen Proberöhrchen von 2—3 *cm* Höhe wägt man 1,5—3,5 *g* Nitrose ab, die man vorher roh auf ihren N_2O_3-Gehalt nach Lunge titriert hat. Beim Abwägen steht dieses Proberöhrchen in einem mit Schliffstopfen verschlossenen Wägeglas. In ein etwa 250—300 *ccm* fassendes Glas mit Glasstopfen bringt man nun so viel genau abgemessene titrierte und gegen eine 0,1 n-Lösung von Mohrschem Salz eingestellte 0,1 n-Permanganatlösung, daß man

bei einer Stärke an N_2O_3 von 2% einen Überschuß von 1 *ccm*,
„ „ „ „ „ „ 4 „ „ „ „ 1,5—2 *ccm*,
„ „ „ „ „ „ 6 „ „ „ „ 2,5 *ccm*,
„ „ „ „ „ „ 8 „ „ „ „ 3,0 *ccm*

an 0,1 n-Permanganatlösung hat, säuert sie mit 15—20 *ccm* 20%iger Schwefelsäure (notwendig zur Lösung eines sonst aus der Lösung ausfallenden MnO_2-Niederschlags) an, hält das Glas in der Linken, faßt nun das im Wägeglas stehende, mit der Probe gefüllte Proberöhrchen mit der Zange in der rechten Hand und wirft es in die Permanganatlösung, worauf man rasch den Glasstopfen aufsetzt, umschüttelt und 3—5 min stehen läßt. Zu der immer noch vom Permanganatüberschuß rot gefärbten Flüssigkeit gibt man nun aus einer Bürette einen genau gemessenen Überschuß der 0,1 n-Ferroammoniumsulfatlösung. Es ist nämlich schwieriger auf Verschwinden der Rotfärbung zu titrieren, als auf Eintreten derselben. Und deshalb entfärbt man zuerst wieder und titriert dann bis zu bleibender Blaßrotfärbung aus.

[1]) Journ. chem. Ind. (russ.) **12**, 56 (1935).

Berechnung: Wenn a = (b + c) die Menge der *ccm* 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung, d die Menge der *ccm* 0,1 n-Ferroammoniumsulfatlösung, m die Einwage der Nitrose ist, so ist die Menge

$$N_2O_3 = \frac{a - d \,.\, 0{,}0019 \times 100}{m} = \left[\frac{0{,}19\ (a - d)}{m}\right] \%$$

oder, auf HNO_3 umgerechnet,

$$HNO_3 = 1{,}66\ (N_2O_3) = \left[\frac{0{,}3151\ (a - d)}{m}\right] \%.$$

K. Fresenius.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio.

Über die Gehaltbestimmung von Methylsalicylat nach dem D A B VI hat R. Eckert[1]) verschiedene Versuche ausgeführt. Das Deutsche Arzneibuch schreibt außer der Bestimmung der Dichte und des Siedepunktes noch eine Verseifung mit alkoholischer Kalilauge und Rücktitration mit 0,5 n-Salzsäure vor, die aber, wie Eckert nachweist, bei Vergleichsanalysen stets verschiedene Werte ergibt. Der Fehler liegt nach Eckerts Untersuchungen nicht nur an Ablesungsfehlern, sondern auch daran, daß die Salicylsäure beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge offenbar eine Zersetzung erleidet, denn bei weiterer Behandlung des Verseifungsproduktes konnte Eckert nur 95% der im angewendeten Ester ursprünglich vorhandenen Salicylsäure wiederfinden. Nach seinen Beobachtungen gibt die Vorschrift des Schweizer Arzneibuches, welches vor dem Kochen einen Zusatz von 10 *ccm* Wasser und vor der Titration einen Zusatz von weiteren 30 *ccm* Wasser vorschreibt, einheitlichere Resultate. Einwandfreie Werte wurden nach der Vorschrift von F. Vieböck[2]) erhalten, nach der 2 *ccm* Methylsalicylat genau gewogen und mit 25 *ccm* wäßriger Kalilauge etwa ¼ Stde. auf dem Wasserbad verseift und nach dem Erkalten mit n-Säure titriert werden.

Über die Bestimmung von Methylsalicylat in Pomaden, die mit reinem Vaselin oder auch mit Vaselin und Lanolin zubereitet sind, veröffentlicht R. Giordano[3]) zwei Mitteilungen. In beiden Arten von Pomade läßt sich das Methylsalicylat durch Verseifen der Substanz mit 0,1 n-Lauge, darauf folgende Zugabe der äquivalenten Menge 0,1 n-Schwefelsäure und Titration mit 0,1 n-Lauge gegen Methylrot bestimmen. Da Vaselin optisch inaktiv ist, kann man das Lanolin polarimetrisch bestimmen. W. Dehio.

Über die Gehaltsbestimmung der citronengelben Salbe berichtet Th. G. Wright[4]). Die Salbe enthält in der Hauptsache eine frisch bereitete Quecksilbernitratlösung, wobei sich mit dem als Salbengrundlage dienenden Schmalz wahrscheinlich auch etwas Quecksilberoleat, -palmitat

[1]) Pharm. Zentralhalle **76**, 237 (1935). — [2]) Jahresbericht der Pharm. **67**, 197 (1932). — [3]) An. Farm. Bioquimica **5**, 90, 127 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3691 (1935). — [4]) Journ. Americ. Pharm. Assoc. **24**, 102 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 556 (1935).

usw. bildet. Zur Bestimmung erhitzt man 5 *g* der Salbe mit 50 *ccm* einer Mischung aus einem Teil Perchlorsäure (D 1,615) und je zwei Teilen rauchender Salpetersäure (D 1,49) und Wasser auf einer kleinen offenen Flamme in einem Kolben mit eingeschliffenem Rückflußkühler bis zur Lösung. Dann setzt man 20 *ccm* Wasser hinzu, filtriert, wäscht mit Wasser nach, bis das Filtrat 100 *ccm* beträgt, und titriert in 20 *ccm* des Filtrates das Quecksilber mit 0,1 n-Rhodankaliumlösung gegen Eisenalaun. Dabei entspricht 1 *ccm* der 0,1 n-Rhodankaliumlösung 1,003% Quecksilber in der Salbe. W. Dehio.

Über den Nachweis von Fälschungen in mit Schmalz als Grundlage herzustellenden Salben geben W. Dumont und A. Declerck[1]) einige Hinweise. Bei mit Vaselin bereiteter Pappelsalbe löst man 1 *g* der Salbe in 2 *ccm* Chloroform und tropft unter ständigem Schütteln Essigsäure hinzu. Tritt nach Zusatz von 2 *ccm* Essigsäure eine Trübung oder Niederschlagsbildung ein, so ist Vaselin vorhanden, tritt diese Trübung erst nach Zusatz von 7—8 *ccm* ein, so ist wahrscheinlich Lanolin zugesetzt. Eine Bestätigung erhält man durch die Bestimmung der Jod- und Verseifungszahl. Zum Nachweis von Vaselin in Quecksilbersalbe, die aus 30 Teilen Quecksilber, 40 Teilen Schmalz und 30 Teilen Lanolin bestehen soll, löst man eine Probe in der Wärme auf dem Wasserbad in Petroläther, filtriert oder zentrifugiert, vertreibt den Petroläther und prüft den Rückstand wie oben mit Essigsäure. Auch hier wäre die Jod- und Verseifungszahl zur Bestätigung auszuführen. Durch obige Probe sollen noch 10% Vaselin nachweisbar sein. W. Dehio.

Die Reaktionen der Äthylgruppe des Äthylurethans (Carbaminsäureäthylester) hat L. Ekkert[2]) näher studiert und dazu die Reaktion mit Diazobenzolsulfosäure, mit Resorcin-Schwefelsäure, mit m-Dinitrobenzol und Kaliumhydroxyd, sowie die bei Gegenwart von Schwefelsäure mit Aldehyden auftretenden Färbungen und Farbringe näher beschrieben. Bei der Diazoreaktion und bei der Reaktion mit Resorcin-Schwefelsäure gibt Urethan schöne rote Färbungen, mit m-Dinitrobenzol-Kaliumhydroxyd tritt ebenfalls eine rote Färbung ein, jedoch scheidet sich bald eine rotbraune, nachher schwarzbraune Masse ab, wobei die Flüssigkeit gelb wird. Bei der Reaktion mit Aldehyd-Schwefelsäure treten je nach der Verwendung des einen oder anderen Aldehyds Braun- und Grünfärbungen beim Unterschichten mit Schwefelsäure auf. Ekkert hat seine Versuche dabei mit Furfurol, Anisaldehyd, Salicylaldehyd, Vanillin und Piperonal ausgeführt. W. Dehio.

Zu den Reaktionen der Kohlenhydrate hat L. Ekkert[3]) zwei Mitteilungen veröffentlicht. In der ersten gibt er die mit Diazobenzolsulfosäure und Lauge erhaltenen gelben bis blaßroten Färbungen an, die er bei Zimmerwärme und beim Erhitzen von Arabinose, Xylose, Rhamnose, Mannose, Galactose, Fructose, Glucose, Saccharose, Lactose,

[1]) Journ. Pharm. Belg. **16**, 227 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 988 (1934). — [2]) Pharm. Zentralhalle **75**, 406 (1934). — [3]) Pharm. Zentralhalle **75**, 407, 515 (1934).

Maltose, Glykogen, Dextrin und Amylum mit dem Reagens erhielt. Zur Ausführung der Reaktion wird etwa 0,01 *g* des Kohlenhydrats in 2 *ccm* Wasser gelöst und die Lösung nacheinander mit 2 *ccm* salzsaurer Sulfanilsäurelösung, 0,5 *ccm* 0,7%iger Natriumnitritlösung und 2 *ccm* 2 n-Natronlauge versetzt. In der zweiten Mitteilung hat L. Ekkert das von P. K. Bose[1]) zur Unterscheidung von reduzierenden und nichtreduzierenden Kohlenhydraten verwendete o-Dinitrobenzol durch m-Dinitrobenzol ersetzt und die Grenzkonzentrationen festgestellt. Zum Nachweis löst man etwa 0,005 *g* m-Dinitrobenzol in höchstens 5 Tropfen Weingeist und setzt 0,005—0,01 *g* des Kohlenhydrats zu oder man löst das Reagens in 0,5 *ccm* der Lösung des Kohlenhydrats, verdünnt mit 2 *ccm* Wasser und gibt 1—3 Tropfen Natronlauge in die Mischung. Dann erwärmt man vorsichtig auf kleiner Flamme, wobei sich die Flüssigkeit bei reduzierenden Kohlenhydraten rasch tiefviolett färbt, während sie bei nichtreduzierenden farblos bleibt. Die gefundenen Grenzkonzentrationen betrugen dabei für Arabinose und Xylose 0,0000075 *g* in 1 *ccm*, für Rhamnose, Mannose, Galactose, Fructose und Glucose 0,0000125 *g* in 1 *ccm*, für Lactose und Maltose 0,000025 *g* in 1 *ccm*, für Dextrin 0,00004 *g* in 1 *ccm*. W. Dehio.

Bei der Gehaltsbestimmung von Tartarus stibiatus nach dem D A B VI hat B. Reichert[2]) stets zu hohe Werte erhalten. Bei näherer Prüfung der Methode hat Reichert feststellen können, daß die erhaltenen Überwerte durch den Krystallwassergehalt des Brechweinsteins verursacht werden, während bei 100° getrocknete Muster richtige Werte ergeben. Reichert schlägt daher für die Gehaltsbestimmung eine dahingehende Abänderung vor, daß nicht einfach 0,5 *g*, sondern 0,5 *g* der bei 100° getrockneten Probe eingewogen werden und diese dann nicht 29,8 *ccm*, sondern 30,6 *ccm* 0,1 n-Jodlösung (=99,5% Brechweinstein) bis zum Eintritt der Blaufärbung gegen Stärke verbrauchen soll. W. Dehio.

Eine neue Methode zur Feststellung des Reinheitsgrades der Pollen vor Anfertigung von Pollenextrakten beschreibt F. Berger[3]). Er benutzt dazu das von C. Reichert (Wien) hergestellte Haitingersche Fluorescenzmikroskop mit eingebauter Kupfersulfatküvette und gibt in einer Tabelle die Fluorescenzfarben der von ihm untersuchten Pollen an. Die häufig in der Botanik bei histologischen Untersuchungen verwendeten „Luminescenzanreger" können bei dieser Untersuchung nicht gebraucht werden, da dabei keine Differenzierung der Pollen möglich ist; ebenso ist eine Fixierung oder Vorbehandlung der Objekte mit Chemikalien zu vermeiden. Auch die Verwendung zu starker Vergrößerung ist nicht ratsam; am besten haben sich das Reichertsche Objektiv 3 (10 ×) und das Okular 4 (9 ×) bewährt. Die häufigsten und wichtigsten Heufiebererreger besitzen nach der aufgestellten Tabelle eine hellblaue, weiße oder hellgrüne Luminescenz. Auch die Pollen von Plantago media, welche Pflanze Berger ebenfalls als Heufiebererreger ansieht, zeigen eine

[1]) Diese Ztschrft. **87**, 110 (1932). — [2]) Pharm. Zentralhalle **75**, 437 (1934). — [3]) Pharm. Zentralhalle **75**, 239 (1934).

bläulichweiße Luminescenz. Die vorgeschlagene Verwendung des Haitingerschen Fluorescenzmikroskopes ermöglicht es, den Reinheitsgrad der Pollen auch mit kleinen Materialmengen festzustellen.

W. Dehio.

Saponine. Zur exakten Untersuchung von Saponinen schlagen F. Ulzer und W. Haas[1]) die Reduktionskraft des durch Salzsäure abgespaltenen Zuckers vor. Die dabei aus 100 *g* Saponin erhaltene Menge bezeichnen sie als „Zuckerzahl". Ulzer und Haas haben Saponaria- und Primulasaponin untersucht und geben eine genaue Beschreibung der Bestimmung der Zuckerzahl an, die sie bei Roh-Saponariasaponin zu 41,3, bei Saponariasaponin zu 58,9 und bei Primulasaponin zu 49,5 gefunden haben. Das Sapogenin besitzt nach der Aufspaltung unter Druck keine Reduktionskraft. Zur weiteren Charakterisierung empfehlen Ulzer und Haas die Bestimmung der Hydroxylzahl nach den Methoden der Fettchemie; sie bezeichnen die Differenz zwischen der Hydroxylzahl des Saponins und der des Sapogenins als innere Hydroxylzahl. Auch wird die Ausführung der Säure- und Verseifungszahl vorgeschlagen.

J. Rae[2]) beschreibt für Quillajasaponin eine colorimetrische Reaktion, die aber mit der Droge oder ihren Zubereitungen direkt nicht ausgeführt werden kann. Wenn man 10 *ccm* einer wäßrigen Lösung von Quillajasaponin nacheinander mit 1 *ccm* 10%iger wäßriger Natriumnitritlösung, 2 Tropfen Schwefelsäure und nach ½ min mit 20 *ccm* n-Natriumcarbonatlösung und Wasser zu 50 *ccm* versetzt, dann einige Tropfen Äther zugießt und mischt, so tritt eine der Menge des Quillajasaponins proportionale Gelbfärbung ein, die zur colorimetrischen Bestimmung dienen kann; Phenole stören diese Reaktion. Senegasaponin gibt dabei eine weinrote Farbe, während Digitonin keine Reaktion gibt.

W. Dehio.

Analyse der Antipyretica und Analgetica. G. Waissman[3]) unterzieht die Bestimmungsmethoden von Phenacetin, Aspirin und Antifebrin einer Kritik. Er schlägt ihre Verseifung mit Mineralsäure vor, wobei alle drei Verbindungen Essigsäure abspalten, Aspirin auch noch Salicylsäure. Dazu kocht man 0,3—0,35 *g* Phenacetin oder Antifibrin 1 Stde. mit 5 *ccm* n-Salzsäure, verdünnt dann mit Alkohol und titriert mit 0,1 n-Lauge.

W. Dehio.

Hexamethylentetramin. Zur Bestimmung von Hexamethylentetramin (Formin), Piperazin, Dimethylpiperazin und deren Gemischen schlägt F. E. Raurich-Sas[4]) vor, in den Fällen, wo die übliche Extraktion mit Chloroform oder Aceton nicht möglich ist, eine Probe mit maximal 0,05 *g* Formin 24 Stdn. am Rückflußkühler mit 2 *g* Silbernitrat und 5 *g* Calciumcarbonat zu erhitzen, den Silberspiegel und das

[1]) Pharm. Monatsh. **15**, 95 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1171 (1934). — [2]) Pharmaceutical Journ. **134**, ([4] 80) 59 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1898 (1935). — [3]) Pharm. Journ. (russ.) **1933**, S. 109; durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 2325 (1934). — [4]) An. Soc. Españ. Fis. Quim. **32**, 979 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1581 (1935).

restliche Calciumcarbonat mit Wasser abzuwaschen, den Rückstand mit 5%iger Salzsäure zu behandeln und dann das reduzierte Silber zur Lösung des Silberchlorids mit 6%igem Ammoniak zu waschen und darauf das reduzierte Silber gravimetrisch zu bestimmen. Durch Multiplikation mit 0,0541 erhält man die Urotropinmenge. Die von M. Foucry[1]) vorgeschlagene Bestimmung als schwefelsaures Uranyldoppelsalz wird von Äthylendiamin, Piperazin und Dimethylpiperazin gestört, da diese Verbindungen analoge Doppelsalze geben. Bei der Fällung von Äthylendiamin als schwefelsaures Uranyldoppelsalz ist zur quantitativen Bestimmung der Faktor 0,0965 anzuwenden und als günstigste Alkohol-Endkonzentration 80% anzusehen.

E. Schulek und V. Gervay[2]) geben zu ihrem Mikrobestimmungsverfahren[3]) zum Nachweis von Hexamethylentetramin noch bekannt, daß die Methode ohne Destillation auch bei Gegenwart von Anhydromethylencitronensäure brauchbar ist. Die Temperatur des Wasserbades soll 100° betragen und der dabei verwendete dünnwandige Erlenmeyerkolben eine große Bodenfläche haben. Genauere Resultate ergibt aber das Destillationsverfahren. W. Dehio.

Zur Wertbestimmung von Natrium choleinicum gibt G. Vastagh[4]) eine Methode an, die auf der Abspaltung der vorhandenen Säuren durch Alkali und auf der nachherigen Titration mit 0,1 n-Lauge beruht. Zuerst überzeugt man sich davon, ob eine wäßrige Lösung mit Alkohol einen Niederschlag von vorhandenen Schleimstoffen gibt, und extrahiert in diesem Fall die Salze mit heißem Alkohol, filtriert, verjagt den Alkohol und behandelt dann den Rückstand weiter mit Lauge, indem man 0,25 *g* Rückstand oder von Schleimstoffen freie Salze mit 10 *ccm* 10%iger Natronlauge 2 Stdn im heißen Wasserbad auszieht. Durch Zugabe von 30 *ccm* Wasser und 5 *ccm* 5%iger Bariumchloridlösung werden die Fettsäuren abgeschieden und durch Filtration entfernt. Aus dem Filtrat werden nach Ansäuern mit Salzsäure und mehrmaligem Ausschütteln mit Äther (etwa 80 *ccm* Äther genügen) die Gallensäuren ausgeschüttelt, bis der Äther nicht mehr bitter schmeckt oder sein Verdunstungsrückstand nicht mehr die Pettenkofersche Probe gibt. Den Rückstand der Ätherausschüttelungen löst man in wenig neutralem Alkohol und titriert die Lösung mit 0,1 n-Lauge gegen Phenolphthalein. Die Resultate werden auf cholsaures Natrium berechnet; dabei entspricht 1 *ccm* 0,1 n-Lauge 0,04303 *g* cholsaurem Natrium.

W. Dehio.

---

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **20**, 168 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 2869 (1934). – [2]) Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Értesitöje **11**, 272 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 250 (1935). — [3]) Diese Ztschrft. **92**, 406 (1933). — [4]) Pharm. Zentralhalle **76**, 189 (1935).

Namen- und Sachverzeichnis

zum 108. Band.

Namenverzeichnis.

Adam. Formel zur Berechnung der Fadenkorrektur bei Quecksilberthermometern 109.

Agrée jun., F. siehe Haller, H. L.

Akiyama, T. Bestimmung von Mercurichlorid 350.

Alabaster, E. C. siehe Thompson, P. F.

Alber, H. K. Verbesserungen der mikrochemischen Laboratoriumstechnik 107, 108.

Aldrich, T. B. siehe Kamm, O.

Allport, N. L. Herstellung von p-Aminobenzolsulfonamid 396.

Alten, F. und Kurmies, B. Physikalisch-chemische Gesetzmäßigkeiten beim Kationenumtausch im Mineralboden 411.

Amiantow, A. I. Bestimmung von Calcium und Magnesium im Wasser 437.

Anding, C. E. siehe Malisoff, W. M.

André, E. und Bloch, A. Fraktionierte Diffusion bei der direkten Analyse von Paraffinöl 212. — Extraktionsapparat zur Zerlegung von Vaselinöl mit Aceton 212. — Zerlegen von Vaselinöl durch fraktioniertes Auflösen in Aceton 335.

Andreew, K. siehe Balarew, D.

Andrejew, N. N. und Andrejewa, Je. W. Analyse des Salzgehaltes von natürlichen Wässern 441.

Andrejewa, Je. W. siehe Andrejew, N. N.

Andrew, R. L. und Mandeno, J. L. Bestimmung von Jod in jodiertem Kochsalz 288.

Angeletti, A. Bestimmung von Kunstseide in Mischungen von Kunstseide und Baumwolle 153.

Angelini, Maria siehe Hemmeler, A.

Anne, P. Vergleich der Kjeldahl- und der Dumas-Methode bei landwirtschaftlichen Produkten 455.

Anson, M. L. siehe Mirsky, A. E.

Aoyama, S. und Kanda, E. Ein mit Wasserstoff gefülltes Gasthermometer 110.

Appleyard, F. N. siehe Lyons, C. G.

Arnd, Th. und Segeberg, H. Bestimmung von Nitrat 421.

Aschheim, S. siehe Zondek, B.

Ashmore, S. A. Bestimmung der Krystallisationstemperatur von Kakaobutter 333.

Ashton, F. L. Colorimetrische Bestimmung des Nitratstickstoffs in Gras 147.

Assoskow, P. J. siehe Snessarew, A. P.

Astapenja, Wapnik und Selkin. Einfluß der Oberfläche des Jodpentoxyds auf die Oxydationsgeschwindigkeit des Kohlenoxyds 280.

Atanasiu, J. A. Die elektrometrische Analyse von Lanthan- und Cer-Gemischen 329.

Atanasiu, J. A. und Velculescu, A. J. Platin-Nickel-Elektroden in der potentiometrischen Analyse 330.

Augusti, S. Mikronachweis von blauen und grünen Mineralfarben 123. — Bestimmung von Quecksilber 349. — Über Mercuriammoniumchromat 350.

Awakowa, E. S. siehe Rawikowitsch, A. M.

Babko, A. K. Colorimetrische Bestimmung von Magnesium 49.

Bahl, R. K. siehe Partington, J. R.

Bailey, D. H. Entnahme von Milchproben zur Bestimmung des Fettgehaltes 53.

Bailey, M. Irene. Refraktometrische Ermittlung der gesamten festen Stoffe von Ganzei und Eigelb 442.

Balarew, D., Andreew, K., Zankowa, E. und Damowa, P. Übertragung der Oberflächenveränderungen in das Innere der Krystallsysteme 409.
Balarew, D. und Christoforowa, Wera. Übertragung der Oberflächenstörungen in das Innere der Realkrystallsysteme 409.
Balls, A. K. und Hale, W. S. Nachweis der Proteolyse in Mehlen 434.
Bandoni, A. J. siehe Marenzi, A. D.
Banfield, F. H. Messung des elektrischen Widerstandes von Schweinefleisch und Speck 443.
Barnes, C. R. siehe Parks, L. R.
Barnicoat, C. R. Bestimmung von Diacetyl und Acetylmethylcarbinol 296.
Barth, G. siehe Schwiedessen, H.
Bartholomew, E. T. siehe Sinclair, W. B.
Bateson, J. siehe Burton, D.
Baumann, M. und Iwanowa, A. Bestimmung des Zustandes von Margarineemulsionen 296.
Bay, Z. und Steiner, W. Wasserstofflampe als Lichtquelle für Absorptionsmessungen im Ultraviolett 173.
Beach, E. F. siehe Rakestraw, N. W.
Bech, A. Untersuchungsgerät für Kohlenoxydbestimmungen in Luft 280.
Mc Bee, E. T. siehe Hass, H. B.
Behr, L. D., Palmer, J. W., Blumenthal, G. und Clarke, H. T. Bestimmung von Bromid in organischem Material 79.
Bell, H. S. siehe Trotman, S. R.
Beloussow, A. M. und Beloussowa, A. G. Flotation in der qualitativen Analyse 343.
Beloussowa, A. G. siehe Beloussow, A. M.
Benecke, O. siehe Schmalfuß, H.
Bennett, H. und Harwood, H. F. Bestimmung der Nitrite 421.
Berditschewski, L. G. und Wasserberg, I. G. Trennungsgang der Kationen ohne Schwefelwasserstoff 340.
Berg, R. Über o-Oxychinolin als Fällungsmittel 345.
Berg, W. Bestimmung von Silber in Stählen 347.
Berger, F. Feststellung des Reinheitsgrades der Pollen von Pollenextrakten 462.
Berger, L. B. siehe Littlefield, J. B.
Berliner, E. Kennzeichnung der natürlichen Backeigenschaften von Weizenmehl 432.
Bernhauer, K. Gärungschemisches Praktikum 426.
Bertrand, G. Nachweis von Blut 376.
Besskow, S. D. und Sliskowskaja, O. A. Bestimmung von Stickstofftrioxyd in Nitrose 459.
Betim, A. Kinematische Verfahren bei spektralanalytischen Untersuchungen 202.
Bezzi, S. und Sacconi, S. Nachweis von Essigsäureestern bei Butterfälschungen 294.
Bitskei, J. Über die Bestimmung der Carbonathärte 18.
Blake, J. C. siehe Gooch, F. A.
Blaser, B. Über Aciditäten starker Säuren 340.
Blau, N. F. Bestimmung von Thyroxin in Schilddrüsen 228.
Blish, M. J. und Sandstedt, R. M. Messung der Backfähigkeit von Weizen und Feststellung durch den Proteingehalt 432.
Bloch, A. siehe André, E.
Blumenthal, G. siehe Behr, L. D.
Bodnár, J., Nagy, vitez L. und Vecsey, T. Adsorption von Nicotin im Tabakrauch 362.
Böhm, Maria siehe Margosches, B. M.
Boehm, W. Bestimmung kleiner Mengen Alkalimetallen in Legierungen amalgambildender Schwermetalle neben Calcium 347.
Bogatirtschuk, S. W. siehe Kotnitzky, A. I.
Boivin, A. Bestimmung des Stickstoffs in biologischem Material 458.
Boldizsár, I. siehe Schulek, E.
Bon, W. F. Absaugen von Gasen aus Säureabzügen 38.
Bonis, A. Bestimmung von Bariumsilicofluorid in Insektenvertilgungspulvern 141.
Boot, H. L. G. und Ward, A. M. Ermittlung des Gehaltes ausgebrauchter Gasreinigungsmasse an Reinschwefel und Teer 140.
Borghetti, Elena siehe Tuffi, R.

Bornand, M. Mikrokrystallfällungsmethoden zum Blutnachweis 376.
Boroditzkaja, R. I. Bestimmung von Aluminium 353.
Bose, M. K. siehe Rây, P.
Bost, R. W. und Nicholson, F. Farbreaktion zur Identifizierung von Mono-, Di- und Trinitroverbindungen 50.
Boury, M. Bestimmung des flüchtigen Stickstoffs für die Abschätzung des Verdorbenheitsgrades von Fisch 445.
Brambel, C. siehe Cowles, R. P.
Brard, D. Volumetrische Mikrobestimmung von Chrom 209.
Bravo, G. A. Potential der Antimonelektrode 274. — Verzeichnis von Arbeiten über die Antimonelektrode 275. — Untersuchung der Eignung von Tellurelektroden für p_H-Messungen 276.
Breckpot, R. Photometrische Anordnung zur Untersuchung der Emissionsspektren 199.
Breckpot, R. und Lialine, L. Beleuchtung für die quantitative Spektralanalyse 198.
Brehmer, T. E. Bestimmung geringer Mengen organischer Stoffe in Gasgemischen 283.
Brintzinger, H. und Schall, A. Bestimmung der Ionengewichte organischer Farbstoffe 334.
Britton, H. T. S. und Dodd, E. N. Verwendung von Wolframelektroden zur p_H-Bestimmung 275.
Bromley, H. A. Aciditätsmessungen von Tannintinten 279.
Brown, W. B. Einwägeapparat zur Bestimmung von Äthylenoxyd 251.
Brown, W. J. Bestimmung von Tellur in antimonhaltigen Legierungen 258.
Bruce, W. F. Vorerhitzer zur Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff 109.
Brücke, F. Ch. siehe Hicks, C. S.
Brückner, H. Untersuchung von Reinigungsmassen 138. — Ermittlung des Gehaltes ausgebrauchter Gasreinigungsmasse an Reinschwefel und Teer 140. — Siehe auch Bunte, K.
Brünger, K. siehe Fischer, Werner.
Bruskin, I. M. siehe Muschkatblat, M. M.
Buchan, J. L. siehe Francis, A. G.
Bugbee, E. P. siehe Kamm, O.
Bunte, K., Brückner, H., Ludewig, W. und Runge, H. Untersuchung von Reinigungsmassen 136.
Bunzelman, N. I. Bestimmung von Santonin in Pflanzenstoffen und in Produkten des Herstellungsprozesses 149.
Burford, M. G. siehe Caley, E. R.
Burke, T. E. siehe Tucker, J. M.
Burmester, B. R. Bestimmung von Eisen in biologischem Material 76.
Burriel, F. und Sierra, P. Bestimmung von Ferrocyanid 420.
Burton, D. und Bateson, J. Verwendbarkeit der Glaselektrode in alkalischen Lösungen 277.
Buswell, A. M. siehe Tarvin, D.
Butenandt, A. Nachweis des Follikelhormons im Schwangerenharn 233. — Synthese des Corpus-luteum-Hormons 234.
Butenandt, A., Dannenbaum, H., Hanisch, G. und Kudszus, H. Vorkommen von Dehydroandrosteron im Männerharn 239.
Butenandt, A. und Jacobi, H. Herstellung von α-Follikulin aus Palmkernpreßrückständen 234.
Butenandt, A. und Schmidt, Joseph. Überführung von Pregnandiol in Corpus-luteum-Hormon 235.
Butenandt, A. und Tscherning, K. Nachweis des männlichen Geschlechtshormons im Männerharn 238.
Butt, C. A. Fettextraktionsapparat 146.
Buttle, G. A. H., Gamb, M. A., Gray, W. H. und Stephenson, Dora. Verwendung von p-Aminobenzolsulfonamid bei Streptokokkensepsis 396.

Caley, E. R. und Burford, M. G. Bestimmung von Quecksilber als Sulfid 351.
Cândea, C. und Sauciuc, L. I. Trennung der Sulfobasen 342. — Trennung des Kobalts von Nickel 342. — Nachweis von Kalium- und Natrium- neben Ammonium- und Magnesium-Ionen 343.

Carlssohn, H. und Voigt, W. Prüfung der Korrosionsbeständigkeit von Aluminium und Aluminiumlegierungen 62, 63.

Casares López, R. Unterscheidung von Kuh- und Ziegenmilch 61.

Castiglioni, A. Bestimmung von o-Oxychinolin 385.

Cattelain, E. Bestimmung von Quecksilber in Quecksilbercyanid 350.

Catto, R. siehe Garino, M.

Caulfield, T. H. siehe Gibson, D. T.

Cerkovnikov, E. siehe Krajčinović, M.

Chang, H. Y. und Chao, Y. S. Untersuchung der Ranzigkeit und des Säuregrads in Weizenmehl 433.

Chao, Y. S. siehe Chang, H. Y.

Chaussain, M. siehe Cournot, J.

Cherbuliez, E. und Meyer, Fr. Zerstörung der organischen Substanz bei der Bestimmung von Phosphor und Schwefel 290.

Chilson, W. H. Ursachen der Geschmacksfehler von Marktmilch 60.

Chirnoagă, Eugenia siehe Chirnoagă, E.

Chirnoagă, E. und Chirnoagă, Eugenia. Verteilungszustand von Jod in verschiedenartigen Jodlösungen 334.

Christensen, B. E. siehe Walker, I. F.

Christoforowa, Wera siehe Balarew, D.

Cieciorra. Wolframöfen mit Innenheizwicklung 113.

Clark, A. R. Prüfung von Flammenfärbungen 410.

Clark, E. P. Bestimmung von Methoxyl- und Äthoxylgruppen 146. — Halbmikrobestimmung von Methoxyl 146.

Clarke, H. T. siehe Behr, L. D.

Classen, W. Bestimmung von Stickstoff in Nitraten 410.

Claudatus, I. und Petrea, D. Gasometrische Mikrobestimmung von Kohlenstoff in biologischen Flüssigkeiten 375.

Clauder, O. siehe Schulek, E.

Clennel, J. Bestimmung der Sulfide in Cyaniden 326.

Mc Cluer, W. B. siehe Willihnganz, E. A.

Coermann, W. siehe Merres, E.

Cola, G. Bestimmung von Chlor in der Rinde von Seidenkokons 154.

Collip, J. B. Darstellung des Hormons der Nebenschilddrüse 228. — Gewinnung des Hormons des Mutterkuchens (Placenta) 236.

Collison, R. C. Bestimmung des organischen Phosphors in Pflanzenmaterialien 150.

Conant, J. B. und Kirner, W. R. Bestimmung der Gemische aliphatischer Halogene 424.

Conlin, A. Nachweis der Verfälschung von Ahornsirup 446.

Coombs, H. I. Verbesserung der Preglschen Apparatur zur Mikrobestimmung von Metallen in Salzen 108.

Corson, B. B. Apparatur für die katalytische Dehydrierung von Alkoholen 411.

Cortese, F. Bestimmung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen 292.

Costa, D. Nachweis von Pflanzenlecithin als Ei-Ersatz in Nahrungsmitteln 443.

Cournot, J. und Chaussain, M. Abschätzen und Maß der Korrosion von Metallen 63.

Cowie, D. W. und Gibson, D. T. Mikrobestimmung von Schwefel und Chlor in organischen Verbindungen 126.

Cowles, R. P. und Brambel, C. Entnahme von Wasserproben aus größeren Tiefen ohne Gasverluste 284.

Cox, H. E. Prüfung von Pelzen in bezug auf Farbstoffe 217.

Crippa, G. B. und Galotti, M. Elektrisch geheizter Verbrennungsofen 113.

Cudroff, L. Bestimmung von Blei, Antimon und Zinn in Letternmetall und ähnlichen Legierungen 356.

Curtman, L. J. und Edmonds, S. M. Nachweis der Blausäure 420.

Curtman, L. J. und Schneiderman, H. Nachweis von Rhodan, Jod, Brom und Chlor nebeneinander 285.

Dalgleish, A. Badewasseranalysen 438.

Dalton, R. H. Gerät zur Bestimmung der von einer Glasoberfläche adsorbierten Gase und Dämpfe 283.

Damowa, P. siehe Balarew, D.

Dannenbaum, H. siehe Butenandt, A.

Daron, A. siehe Nottin, P.

Daubner, W. Bestimmung von Aluminium bei Gegenwart von Eisensalzen 353.

Davis, H. S. Bestimmung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen 292.

Davis, R. O. E. siehe Yee, J. Y.

Declerck, A. siehe Dumont, W.

Dejmek, V. und Stern, F. Konduktometrische Saccharisationsbestimmung von Säften 447.

Delvaux, E. Analyse von Calciumglycerophosphat 367.

Denigès, G. Mikronachweis von Cantharidin 72. — Colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure 151. — Xanthinreaktion nach Weydel 372. — Mikronachweis von Kreatin und Kreatinin 376.

Denis, W. siehe Folin, O.

Désveaux, R. siehe Lemoigne, M.

Dickens, F. Gewinnung des Hormons des Hypophysenvorderlappens 222.

Dietz, W. siehe Fischer, Werner.

Dixon, B. E. Bestimmung von Kohlenstoff durch Verbrennung mit Phosphorsäure-Chromsäuregemisch 419.

Djatschkow, W. D. und Sajzewa, L. P. Über die jodometrische Bestimmung der Sulfide in Cyanidlösungen 326.

Djatschkowski, S. I., Ustinskaja, W. und Mitropolski. Einführung der Elektrocapillarmethode in die qualitative Analyse 344.

Dodd, E. N. siehe Britton, H. T. S.

Doering, H. Zur titrimetrischen Bestimmung kleinster Brommengen bei Gegenwart von Chloriden 255.

Doisy, E. A. siehe Katzman, P. A.

Domagk, G. Einführung von Prontosil in die kausale Therapie der Streptokokkensepsis 396.

Donald, M. B. Reduktion der Nitrate 422.

Donau, J. Mikrobestimmung von Gold in Legierungen und in palladium- und zinnhaltigen Goldlegierungen 119.

Dontcheff, A. siehe Nicloux, M.

Dony-Hénault, O. Untersuchung über die Abhängigkeit des Potentialwertes einer Antimonelektrode von der p_H-Zahl des Elektrolyten 275.

Drago, Elsa siehe Lucentini, R.

Droste, W. H. Streichfähigkeitsmessung von Farben 413.

Drummond, J. C. siehe Haines, R. T. M.

Dudkina, T. siehe Ljutenberg, A.

Dumont, W. und Declerck, A. Nachweis von Fälschungen in mit Schmalz als Grundlage herzustellenden Salben 461.

Dunkley, S. F. Anforderungen an Glas für die Herstellung von Gasglühlichtgeräten 413.

Eckert, R. Bestimmung von Methylsalicylat nach dem DAB VI 460.

Eckl, K. Jahreszeitliche Einflüsse auf die Qualität der Milch 60.

Edenholm, H. und Olsson, G. Berechnung der Fadenkorrektur bei Quecksilberthermometern 109.

Edmonds, S. M. siehe Curtman, L. J.; Walden jun., G. H.

Edwards, C. H. Bestimmung der Schädigung von Wolle 157.

Edwards, F. W., Parkes, E. B. und Nanji, H. R. Bestimmung des Triebes und der Gesamtkohlensäure in Backpulvern und in mit Triebmitteln versetzten Mehlen 434.

Edwards, K. B. und Lacey, R. Äthylenglykolmonoacetat als Lösungsmittel zur Trennung von Paraffinen von anderen Ölen 210.

Eegriwe, E. Über einen neuen Farbnachweis für Magnesium 34. — Zum Nachweis von Aluminium mittels Eriochromcyanins R 268.

Egerton, A. C. und Smith, F. L. Analyse von kohlenwasserstofffreien Gase im Orsatapparat 280.

Ehrenberg, W. siehe Wulff, P.

Ekkert, L. Reaktionen der Äthylgruppe des Äthylurethans (Carbaminsäureäthylester) 461. — Reaktionen der Kohlenhydrate 461, 462.

Elden, C. A. Isolierung des gonadotropen Hormons aus Harn 224.
Elvehjem, C. A. siehe Stare, F. J.
Emery, W. O. und Fuller, H. C. Nachweis und Bestimmung von Orthophenylphenol 291.
Endres, G. Bestimmung kleiner Mengen Hydroxylamin 348.
Endres, G. und Kaufmann, Liese. Bestimmung kleiner Mengen Jod und Jodide 348.
Ensink, A. und Hofmann, J. J. Bestimmung von Chlorat in Natrium- und Kaliumchlorat 285.
Epstein, J. A. siehe Vladimirov, G. E.
Erk, S. Mikroskopisches Arbeiten bei tiefen Temperaturen 411.
Evans, B. S. Bestimmung von Beryllium 354.
Evans, F. R. siehe Ramsdell, G. A.
Evans, J. W. siehe Fetzer, W. R.
Evans, U. R. Anstrich-Ritzprobe 366.
Evers, N., Jones, A. G. und Smith, W. Beschaffenheit der Heilbutt-leberöle 299.
Evers, N. und Smith, W. Analytische Klassifizierung der Fischleberöle 299.

Faber, O. M. Bestimmung von Arsen in Luft 282.
Faude, E. siehe Lang, R.
Feldmann, J. siehe Tomiček, O.
Fenske, M. R. siehe Willihnganz, E. A.
Fernández, O. und de Mingo, M. Bestimmung der Pentosane in Nahrungsmitteln 453.
Fernholz, E. Synthese des Corpus-luteum-Hormons 234.
Fetzer, W. R. und Evans, J. W. Reinheit und Feuchtigkeit von Stärkesirupen 447.
Fink, H. Optische Unterscheidung von Hefen 436.
Finnemore, H. und Williams, C. H. Bestimmung von Cyanwasserstoff in Pflanzen 150.
Fischer, Hans und Meyer-Betz, F. Über das Wesen der Ehrlichschen Aldehydreaktion 208.
Fischer, Ottmar siehe Schwarz, G.
Fischer, R. Identifizierung von Benzoesäure und Zimtsäure in Mikrosublimaten aus Balsamen und Harzen 70. — Nachweis und Identifizierung der Lokalanästhetika 374.
Fischer, R. und Paulus, W. Mikrochemischer Nachweis von Coniin und Nicotin 71.
Fischer, Werner, Dietz, W., Brünger, K. und Grieneisen, H. Trennung der Ammoniak- und Schwefelammoniumgruppe und der Phosphorsäure 45.
Fisher, E. A. Grundlagen der Trocknung 118.
Flatter, M. siehe Lobstein, J. E.
Fletcher, A. E. siehe Wood, D. R.
Folin, O. und Denis, W. Nachweis von Vanillin 163.
Fornet, A. Betriebsmäßige Qualitätsprüfung von Mehlen, Backhilfsmitteln und Hefen mittels Gäroskops 431.
Forster, H. siehe Mohler, H.
Foster, G. L. Mikrobestimmung von Thyroxin 227. — Siehe auch Leland, J. P.
Foucry, M. Bestimmung von Hexamethylentetramin 464.
France, G. D. siehe Ward, A. F. H.
Francis, A. G., Harvey, C. O. und Buchan, J. L. Colorimetrische Bestimmung von Blei 45.
Francis, A. W. Bestimmung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen 292.
Friedrich, A. Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff 125.
Fritz, H. Indirekter Mikronachweis von Erdalkalimetallen auf Glühkathoden von Oxydröhren 121.
Fromm, F. Stufenphotometrische Bestimmung kleiner Pyrrolmengen 206.
Fuller, H. C. siehe Emery, W. O.
Fuller, M. L. siehe Standen, G. W.
Funk, C. und Zefirow, P. Isolierung des gonadotropen Hormons aus Harn 224.
Furter, M. Die aperiodische Waage mit Luftdämpfung und optischer Ablesung 107.

Gadeau, R. Bestimmung von Aluminium, Beryllium und Magnesium in Eisenlegierungen 354.

Gallagher, T. F. und Koch, F. C. Darstellung des männlichen Hormons 239, 240.
Galli-Valerio, B. Nachweis von Blut 376.
Galotti, M. siehe Crippa, G. B.
Gamb, M. A. siehe Buttle, G. A. H.
Garino, M. und Catto, R. Bestimmung geringer Mengen Wismut in Kupfer 351.
Garner, W. E. und Veal, F. J. Calorimeter zur Messung der Adsorptionswärmen von Gasen an festen Adsorbentien 112.
Gaskin, J. G. N. siehe Nickolls, L. C.
Gawlick, H. Zwillingscalorimeter für kleine Wärmetönungen 113.
Gee, G. N. siehe Trotman, S. R.
Geidel, W. Bestimmung des flüchtigen basischen Stickstoffs für die Qualitätsbeurteilung von Fischmehl 444. — Siehe auch Lücke, F.
Geilmann, W. und Meyer-Hoissen, O. Nachweis kleiner Mengen Kobalt und Nickel im Glas 124. — Bestimmung und Nachweis von Gold im Glas 125.
Gelmo, P. Schmelzpunkt von p-Aminobenzolsulfonamid 396.
Gervay, V. siehe Schulek, E.
Getz, C. A. siehe Smith, G. F.
Ghijsen jun., W. L. siehe Meyer, G.
Ghimicescu, G. siehe Sumuleanu, C.
Giacalone, A. und Russo, F. Verunreinigung analytischer Niederschläge 33.
Giammarino, Pia. Über die Bestimmung und den Nachweis des Fluor-Ions mit Lanthan 196. — Bestimmung von Fluor mittels seltener Erden 197. — Siehe auch Perrier, C.
Gibson, D. T. siehe Cowie, D. W.
Gibson, D. T. und Caulfield, T. H. Mikrobestimmung von Schwefel in halogen- und stickstoffhaltigen organischen Verbindungen 127, 128.
Gieger, M. siehe Sheets, O.
Ginsburg, J. Analyse von Waschpulvern mit Fällmitteln 160.
Giordano, R. Bestimmung von Methylsalicylat in Pomaden 460.
Glesin, W. Verwendung von Alkannin als Mikroreagens auf Öle 210.
Gliemeroth, G. Göttinger Methode der Weizenqualitätsprüfung bei Schrotgäruntersuchungen 431.
Götte, E. Bestimmung der Waschkraft von Waschmitteln 160.
Gohlke, B. Nachweis von zur künstlichen Erhöhung des Aschengehaltes verwendeten Mehlfälschungsmitteln 427.
Golossowa, O. N. siehe Kuhlmann, A. G.
Golse, J. Jodometrische Bestimmung von Kaliumjodid in der offiziellen Jodtinktur 372.
Gooch, F. A. und Blake, J. C. Maßanalytische Bestimmung der Bromate 85.
Gorbach, G. und Kadner, R. Mikrobestimmung des Milchfettes und der Trockensubstanz von Milch 53.
Goslin, R. siehe Hughes, G.
Gray, W. H. siehe Buttle, G. A. H.
Green, H. H. Colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure 77.
Greenhill, A. W. und Pollard, N. Bestimmung der Phosphorsäure in Gras und ähnlichem Material 151.
Greig, D. siehe Thiel, A.
Mc Grew, R. V. siehe Willihnganz, E. A.
Grieneisen, H. siehe Fischer, Werner.
Grischenko, Anna P. Verhältnis der Bestandteile des Weizenkornes und ihr Aschengehalt 426.
Gros, R. Laboratoriumspipette zur Absorption im Vakuum zum Nachweis und zur Bestimmung von Gasen und Dämpfen 282.
Großfeld, J. Vereinfachung der Bestimmung der Buttersäurezahl 295. — Nachweis von Rüböl in Speiseölen 297.
Großfeld, J. und Kanitz, H. R. Nachweis von Teerfarbstoffen im Hühnerei 442.
Grote, I. W. siehe Kamm, O.
Gull, H. C. Vermeidung von Fehlerquellen bei der Bestimmung von Stickstoff nach Dumas 126.
Gupta, J. siehe Rây, P.
Gurewitsch, W. G. und Wendt, W. P. Bestimmung kleiner Mengen schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff in geringen Luftmengen 134.

Gussewa, N. F. und Moltschanowa, R. S. Analyse von Elektronmetall 357.

Gutzeit, G. Darstellung von Tetrahydroxychinonnatrium 15. — Nachweis von Chromsäure mit Chromotropsäure 317.

Haas, W. siehe Ulzer, F.

Hämmerle, W. siehe Mohler, H.

Hämmerle, W. und Weber, W. Bestimmung von Nicotin in Tabaken 363.

Häse, G. siehe Liebermann, C.

Hahn, Fr. L. Bestimmung kleiner Mengen Bromid neben viel Chlorid 39. — Beobachtung der schlechten Konstanz von Kalomelelektroden und Bestimmung von Bromid in Chloridlösungen 270, 287. — Bestimmung kleiner Mengen Äthylbromid in biologischen Medien 380.

Haines, H. W. Prüfung von Lösungsmitteln und Celluloselacken 216.

Haines, R. T. M. und Drummond, J. C. Beschaffenheit der Heilbutteleberöle 298.

Haitinger, M. Ultraviolettlampe für filtriertes ultraviolettes Licht 317.

Hale, W. S. siehe Balls, A. K.

Haley, D. E. siehe Jensen, C. O.

Haller, H. L. siehe La Forge, F. B.

Haller, H. L. und Agrée jun., F. Bestimmung von Pyrethrin II in Pyrethrumblüten 145.

Hamence, J. H. Nachweis von Nitraten in Milch 56.

Hammer, B. W. Kreatininprobe auf Acetylmethylcarbinol und Diacetyl in Butterkulturen 296.

Han, J. E. S. Siebplatte zur Vermeidung des Stoßens siedender Flüssigkeiten 38.

Hanisch, G. siehe Butenandt, A.

Hantzsch, A. Unterphosphorsäure als Bezugsbasis für Aktivitätsmessungen 340.

Hanzal, R. F. Bestimmung von Eisen in biologischem Material 76.

Harington, Ch. R. und Scott, D. A. Darstellung von krystallisiertem Insulin 230.

Harms, J. siehe Jander, G.

Harris, I., Rubin, E. L. und Shutt, W. J. Bestimmung des p_H-Wertes von venösem Blut mit der Glaselektrode 278.

Hartmann, M. und Wettstein, A. Nachweis des Corpus-luteum-Hormons in den Eierstöcken 236.

Hartnagel, J. siehe Mohler, H.

Harvey, C. O. Bestimmung von Jod in Lebensmitteln, Futtermitteln und biologischen Materialien 132. — Siehe auch Francis, A. G.

Harwood, H. F. siehe Bennett, H.

Hass, H. B., Mc Bee, E. T. und Weber, P. Nachweis von sekundärem Isoamylchlorid 424.

Hass, H. B. und Weber, P. Analyse von Gemischen der Monochloride von n-Pentan und Isopentan 423.

Hassid, W. Z. Bestimmung von reduzierendem Zucker und Saccharose in Pflanzen 447.

Haught, W. siehe Jacobson, C. A.

Haurowitz, F. siehe Reiss, M.

Havard, R. E. und Kerridge, Ph. T. Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration im Blut mit der Glaselektrode 279.

Haven, G. B. Bestimmung der Feuchtigkeitsabsorption von Geweben 117.

Hawk, C. O. siehe Yant, W. P.

Hazel, W. M. siehe Lamar, M. O.

Hegedüs, I. siehe Kocsis, E. A.

Helman, N. E. siehe Hilmann, N. E.

Hemingway, A. 3-Röhrengerät zur direkten Ablesung der p_H-Werte 271.

Hemmeler, A. und Angelini, Maria. Systematische und tabellarische Zusammenstellung der Störungen der Kationen bei der Prüfung auf Anionen 343.

Hening, J. C. Bestimmung der scheinbaren Rahmviscosität 62.

Henri, V. Absorptionsmessungen 172.

Henriquez, P. C. und Renaud, A. W. Bestimmung von Wasser in Mehlen 433.

Hernden, T. C. und Webb, H. A. Verwendung einer Benzaldehydelektrode zur Bestimmung des p_H-Wertes in alkalischen Lösungen 276.

Herzfeld, E. Neßlercolorimetrie zur Bestimmung des Gesamt-, Rest- und Polypeptid-Stickstoffs und des Harnstoffs 382.

Heß, Katharina und Readhimer, Dorothy. Bestimmung der Feuchtigkeitsabsorption von Geweben 117.

Hey, M. H. Gerät zur Bestimmung von Kohlendioxyd 281.

Hicks, C. S., Brücke, F. Ch. und Hueber, E. F. Giftigkeit von Nornicotin 363.

Highberger, J. H. Gefässform der Glaselektrode 277.

Highberger, J. H. und Thayer, F. D. Einfache Zelle für das Arbeiten mit der Glaselektrode 277.

Hilmann, N. E. siehe Korschun, M. O.

Hitchen, C. St. siehe Twyman, F.

Hoehne, K. siehe Meyer, Julius.

Hofmann, J. J. siehe Ensink, A.

Hofmann, K. A. Nachweis von Titansäure mit Chromotropsäure 317.

Hofmann, R. Nephelometrische Bestimmung kleiner Mengen Nicotin 208.

Holdermann, R. Gehaltsbestimmung von Liquor Aluminii aceticotartarici DAB VI 370.

Holmquist, C. A. Unzuverlässigkeit der o-Tolidinprobe in Gegenwart von Mangan und Nitrit in Wasser 439.

Hopf, L. Materie und Strahlung 106.

Hueber, E. F. siehe Hicks, C. S.

Hübsch, O. Mehlprüfapparat 430.

Hughes, G. und Goslin, R. Gerät für die photographische Aufnahme der Minima bei der magneto-optischen Analyse 413.

Hughes, W. J. siehe Zerban, F. W.

Hulbert, R. o-Tolidinprobe in Gegenwart von Nitrit bei der Untersuchung von Wasser 438.

Ide, W. S. Herstellung eines Kohlensäurestromes aus Trockeneis (festem Kohlendioxyd) bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 38.

Illing, E. T. siehe Wood, D. R.

Iofa, S. A. und Petrow, B. I. Verwendung von Wolframelektroden zur p_H-Bestimmung 275.

Ioffe, I. S. und Ssoloweitschik, W. J. Reaktion von p-Phenylendiamin und seinen N-Derivaten mit Diazoniumsalzen 27.

Isaacs, M. L. Colorimetrische Bestimmung des gelösten Sauerstoffs in Wasser 438.

Iwanowa, A. siehe Baumann, M.

Jacobi, H. siehe Butenandt, A.

Jacobsohn, K. P. Biologische Bestimmung von Zucker mit Colibazillus 454.

Jacobson, C. A. und Haught, W. Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten 360.

Jander, G. und Harms, J. Konduktometrische Titration von Arsen in organischen Verbindungen 126.

Jander, G. und Pfundt, O. Leitfähigkeitstitrationen und Leitfähigkeitsmessungen 337.

Jatkar, S. K. K. siehe Mehta, D. N.

Jekel, E. Bestimmung des Säuregrades in als Wurstzusatz verwendeten Stärke 455.

Jensen, C. O. und Haley, D. E. Bestimmung von Nicotin in Tabakrauch 361.

Jirkovský, R. Mikronachweis von Silber in Příbramer Galeniten, Dürrerzen und Flotationskonzentraten 118.

Jørgensen, G. Phosphorsäurebestimmung durch Wägung des Molybdänniederschlags 190.

Joffe, I. S. siehe Ioffe, I. S.

Johnson jun. Wm. T. siehe Ramsdell, G. A.

Johnston, F. siehe Whitmore, C.

Jolson, L. M. Einfacher Apparat zur schnellen Bestimmung der Feuchtigkeit nach der Carbidmethode 321.

Jolson, L. M. und Tall, E. M. Neue Schnellmethode zur Bestimmung von Blei 96.

Jones, A. G. siehe Evers, N.

Jorpes, E. Bestimmung von Adenin bei Gegenwart von Guanin 129.

Joszt, A. und Moliński, S. Nachweis von Caramel 455.

Kadner, R. siehe Gorbach, G.

Kaganowa, Z. siehe Orlow, I.

Kamm, O., Aldrich, T. B., Grote, I. W., Rowe, L. W. und Bugbee, E. P. Isolierung der Hormone Oxytocin und Vasopressin aus Hypophysenhinterlappen 226.
Kanda, E. siehe Aoyama, S.
Kanitz, H. R. siehe Großfeld, J.
Karsten, P. Bestimmung von Kupfer in Ferrum reductum und pulveratum 371.
Katz, S. A. Eine Unterscheidungsreaktion zwischen Anabasinsulfat und Nicotinsulfat 408.
Katzman, P. A. und Doisy, E. A. Isolierung des gonadotropen Hormons aus Harn 224.
Kaufmann, Liese siehe Endres, G.
Kay, S. A. und Newlands, S. H. Bestimmung der Härte von Wasser 18.
Mc Kean, J. B. Bestimmung von Jod im Kelp 288.
Kellog, Ada M. siehe Kellog, H. B.
Kellog, H. B. Gerät zur Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten 411.
Kellog, H. B. und Kellog, Ada M. Brenzschleimsäure als Urtitersubstanz für die Acidimetrie 335.
Kerckow, F. W. Analytische Bestimmung von Äthylenoxyd 249. — Siehe auch Wurzschmitt, B.
Kerridge, Ph. T. siehe Havard, R. E.
Kilde, G. Bestimmung der Dissoziationskonstante von Calciumhydroxyd 410.
Kilpi, S. Grundlagen für die stufenweise Titration einer zweibasischen Säure 339.
Kilpi, S. und Laaksonen, A. Bestimmung des Salzfehlers der Indikatoren bei acidimetrischen Titrationen 336.
King, E. J. siehe Morgan, J. C.
Mc Kinney, A. H. Herstellung von Waschflaschen von hoher Wirksamkeit 284.
Kinney, G. F. siehe Müller. R. H.
Kirner, W. R. siehe Conant, J. B.
Kleiner, I. S. siehe Tauber, H.
Klem, A. Biochemie der Walöle 300.
Klimawo, W. A. siehe Terentjew, A. P.
Kling, K. und Pfanhauser, J. Ein neues calorimetrisches Gerät 113.
Klöne. Untersuchung der Wirksamkeit von Wasserstrahlluftpumpen 37.
Kmínek, M. Bestimmung des Kalkes, bezw. der Oxalsäure in den Erzeugnissen der Zuckerfabriken 452.
Knjaginitschew, M. I. Sortenunterschiede von Weizen nach dem Aschengehalt im Korn und Mehl 428.
Koch, F. C. siehe Gallagher, T. F.
Kocsis, E. A. und Hegedüs, I. Bestimmung des Gesamtphosphorgehaltes der Mehle 428.
Kocsis, E. A. und Nagy, Z. v. Sz. Chromotropsäure als Indikator bei Fluorescenz-Maßanalysen 317.
Koenig, E. W. Bestimmung der Alkalien in Feldspaten 415.
Koenig, W. Untersuchung des Fettgehaltes der Milch 52.
Kohn-Abrest, E. Schnellbestimmung Kohlenstoff enthaltender Gase und Dämpfe in Luft 282. — Nachweis von Alkylhalogen 381.
Kolthoff, I. M. Überblick über die Verwendung von Adsorptionsindikatoren 336. — Siehe auch Stenger, V. A.
Kolthoff, I. M. und Rosenblum, C. Freie Beweglichkeit von Blei-Ionen in amikroskopischen Krystallen von Bleisulfat 410.
Komarowsky, A. S. und Poluektoff, N. S. Mikronachweis von Germanium in Erzen, Mineralien, Abgängen der elektrolytischen Zinkdarstellung 120.
Koppel, I. Chemiker-Taschenbuch. 58. Auflage 105.
Kordatzki, W. siehe Wulff, P.
Korolew, A. und Rostowzewa, Katharine. Azokupplung in der volumetrischen Analyse 26.
Korschun, M. O. und Hilmann, N. E. Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff 125.
Koss, A. Titer von verschiedenen festen Fetten 297.
Kotnitzky, A. I. und Bogatirtschuk, S. W. Bestimmung der Citronensäure im Tabak 364.
Krabbe, W. siehe Zondek, B.
Kraemer, E. O. siehe Wilkins jun., E. S.
Krajčinovič, M. und Cerkovnikov, E. Untersuchung von Bleicherden in bezug auf ihre Eignung zur Aktivierung 220.

Krakowetz, B. siehe Margosches, B. M.

Kranjčević, M. Wasserfreies Natriumsulfat zur Bestimmung der Trockensubstanz in organischen Flüssigkeiten, Sirupen und Milch 117.

Krassowa, W. Bestimmung der isomeren Dinitrobenzole 50.

Kray, R. H. Wertbestimmung von metallischem Magnesium, Aluminium oder Zink durch Messung des mit verdünnter Schwefelsäure entwickelten Wasserstoffs 412.

Krayer, O. Nachweis von Coniin 71.

Kröner, E. Bestimmung von Tellur in Blei 258.

Kroll, W. Verwendung einer Sperrschichtphotozelle in der Spektrographie 199.

Kryž, F. Analysenschwierigkeiten bei Feinkornmelassen 447.

Krzyzkiewicz, J. Bestimmung der Verbrennungswärme von Flüssigkeiten im Junkerscalorimeter und in der Calorimeterbombe 110.

Kudrjawzewa, M. Bestimmung der Pektinstoffe 454.

Kudszus, H. siehe Butenandt, A.

Kuhlmann, A. G. Anwendung der Filtrationsanalyse zur Untersuchung der Backerzeugnisse 432.

Kuhlmann, A. G. und Golossowa, O. N. Zusammenhang von Filtrationsfähigkeit und Backfähigkeit von Mehlen 432.

Kuhlmann, H. Biologischer Nachweis der Dauererhitzung der Milch 54.

Kurmies, B. siehe Alten, F.

Kuroda, K. Mikrobestimmung von Wasser in biologischen Flüssigkeiten 73.

Laaksonen, A. siehe Kilpi, S.

Lacey, R. siehe Edwards, K. B.

La Forge, F. B. und Haller, H. L. Untersuchungen über Pyrethrin II 146.

Lafuma, H. Schnellanalyse von Gemischen von Tonerdehydraten mit Calciumaluminaten 68.

Lamar, M. O., Hazel, W. M. und O'Leary, W. J. Fehlerquellen bei der Silicatanalyse 418.

Lang, R. und Faude, E. Ferrometrische Bestimmung von Cer, Mangan, Chrom und Vanadin nebeneinander 181. — Chromatometrische Bestimmung von telluriger Säure in salzsaurer Lösung. Bestimmung von antimoniger oder arseniger neben telluriger Säure 258.

Lanning, J. H. Bestimmung von Wasser im Mehl 428.

Lassieur, A. Fällung der Phosphorsäure in phosphathaltigen Silicaten und Entfernung des Molybdatüberschusses 420.

Lauer, W. M. und Stodola, F. H. Analyse von Gemischen von 2-Brompentan und 3-Brompentan 425.

Laurs, Lore siehe Schleicher, A.

Le Breton, E. siehe Nicloux, M.

Lefébure, E. Nachweis von Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat in Milch 60.

Leithe, W. Refraktometrische Bestimmung von Fett in Ölsaaten 300.

Leland, J. P. und Foster, G. L. Bestimmung des Thyroxins des Schilddrüsengewebes 227.

Lemoigne, M., Désveaux, R. und Monguillon, P. Über die Kjeldahlmethode und Bestimmung des Stickstoffs in Casein 456.

Lepierre, Ch. Nachweis von Brom 286.

Lepper, W. Zur Kalibestimmung in Mischdüngern 1.

Lerrigo, A. F. Verabreichen von salpeterhaltigem Trinkwasser an Milchtiere und dessen Einfluß auf Milch 56.

Lesničenko, K. Untersuchung der Löslichkeit von Stickoxyd in Schwefelsäure bei der Bestimmung von Nitrat nach Lunge 422.

Lestra, H. siehe Massot, A.

Lialine, L. siehe Breckpot, R.

Lieber, E. siehe Whitmore, W. F.

Liebermann, C. und Häse, G. Über Pyrrolblau 206.

Lieneweg, F. Fehlerquellen und Fehlergrößen bei potentiometrischen Messungen 269.

Lindsay, Th. siehe Stevenson, R.

Littlefield, J. B., Yant, W. P. und Berger, L. B. Bestimmung von Spuren Schwefelwasserstoff mit mit Silbercyanid aktiviertem Aluminiumoxyd 282.

Lityński, T. Bestimmung des organischen Phosphors in Pflanzenmaterialien 150.
Ljutenberg, A. und Dudkina, T. Bestimmung der gesättigten Fettsäuren 296.
Lobstein, J. E. und Flatter, M. Lipoidphosphor und Phosphatide der Kuhmilch 59.
Lockwood, H. C. Neue Form der Wasserstoffelektrode 272.
Loeser, A. Darstellung des die Schilddrüse anregenden Hormons des Hypophysenvorderlappens 225.
Löwe, F. Atlas der Analysen-Linien der wichtigsten Elemente 107.
López, R. C. siehe Casares López, R.
Lorge, I. siehe Sattler, L.
Lubatti, O. F. Bestimmung von Äthylenoxyd 250.
Lucentini, R. und Drago, Elsa. Eine neue Butterzahl 294.
Ludewig, W. siehe Bunte, K.
Lücke, F. und Geidel, W. Bestimmung des flüchtigen basischen Stickstoffs als Maßstab für den Frischzustand von Fischen 444.
Lüdtke, M. Bestimmung des Säuregehaltes von Kunstseide 153.
Luszcak, A. Über die Zeitabhängigkeit der Farbintensität der Jaffé-Folinschen Reaktion auf Kreatinin und ihre Bedeutung für die Bestimmung des Kreatinins 130.
Lynowski, I. P. Bestimmung von Mutterkorn in Brot 433.
Lyons, C. G. und Appleyard, F. N. Titration von neutraler Silbernitrat- oder Bariumchloridlösung 336.

Macri, V. Nachweis von Kalium- und Natrium-Ionen 343.
Magraw, D. A. und Sievert, C. W. Bestimmung der Lactose in verschiedenen Lebensmitteln 451.
Mahlkuch, E. Bestimmung der Asche von Mehlen 429.
Mahncke, H. E. siehe Rakestraw, N. W.
Majer, Vl. Verfeinerung der mikropolarographischen Apparatur und Arbeitsweise 43.
Malisoff, W. M. und Anding, C. E. Bestimmung von Mercaptanen in Kohlenwasserstofflösungsmitteln 213.
Malisoff, W. M. und Marks, E. Bestimmung von Mercaptan 213.
Malý, J. Analyse von Vernickelungssalzen 204.
Mandeno, J. L. siehe Andrew, R. L.
Marenzi, A. D. und Bandoni, A. J. Colorimetrische Mikrobestimmung von Cyanid in Quecksilbercyanid 70.
Margosches, B. M., Krakowetz, B., Schnabel, F., Schönaich, F. und Böhm, Maria. Bestimmung der Jodzahl von Ölen 134.
Marjanović, V. siehe Njegovan, V.
Marks, E. siehe Malisoff, W. M.
Marshall, E. K. Bestimmung von Harnstoff in Urin und Blut 128.
Marshall, P. Q. siehe Wiesner, B. P.
Martin, F. M. siehe Moreno-Martin, F.
Martin, H. Bewertung von Petroleum, Teeröl und ihren Zubereitungen als Insektenvertilgungsmittel 142.
Massa, F. Polarimetrische Bestimmung der Glutiminsäure 452.
Massot, A. und Lestra, H. Bestimmung der Chloride in Milch 58
Mathieu siehe Wilmet.
Matthes, H. und Schütz, P. Maßanalytische Bestimmung von Aluminium in Arzneipräparaten 369.
Mattox, W. J. siehe Tropsch, H.
Matuszewski, T., Neyman, J., Pijanowski, E. und Supinska, J. Mathematische Erklärung der Reduktaseprobe 57.
Matutano, J. B. Untersuchung der Benzidin-Komplexsalze für die quantitative Analyse 346.
Mayrhofer, J. Bestimmung der Säure in Stärke 445.
Mease, R. T. Analyse von Textilfasergemischen 154.
Mehl, W. Calorimeter zur Messung der spezifischen Wärme von Flüssigkeiten 110.
Mehta, D. N. und Jatkar, S. K. K. Lineare Potentialabhängigkeit der Antimonelektrode von der Wasserstoff-Ionen-Konzentration 274. — Prüfung der Brauchbarkeit von Wismut als Elektrodenmetall zur p_H-Bestimmung 276.
Meier, F. W. siehe Stuckert, L.

Merres, E. und Coermann, W. Die deutsche Lebensmittelgesetzgebung 132.
Merz, K. W. und Schmidt, G. Methylierung von Deguelinsäure 146.
Meyer, A. H. siehe Truog, E.
Meyer, Fr. siehe Cherbuliez, E.
Meyer, G. und Ghijsen jun., W. L. Bestimmung kleiner Mengen Sauerstoff in Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd und Methan 280.
Meyer, Julius und Hoehne, K. Bestimmung der Platinmetalle in einfachen und komplexen Salzen 203.
Meyer, Wilfried und Schmidt, Alexander. Elektrizitätsleitung von Bariumoxyd 123.
Meyer-Betz, F. siehe Fischer, Hans.
Meyer-Hoissen, O. siehe Geilmann, W.
Mc Millan, W. A. Rektifizierkolonne zum Zerlegen von Kohlenwasserstoffgasen 305.
Miller, C. F. Nachweis von Wismut 351.
de Mingo, M. siehe Fernández, O.
Mirri, G. siehe Ubaldini, I.
Mirsky, A. E. und Anson, M. L. Bestimmung von Sulfhydryl- und Disulfidgruppen der Proteine 130.
Misson, G. Bestimmung von Antimon und Arsen in Kupfer und Bronzen 355.
Mitropolski siehe Djatschkowski, S. I.
Mohler, H. Lösungsspektren 197.
Mohler, H. und Forster, H. Absorptionsspektren erlaubter künstlicher organischer Farbstoffe 167.
Mohler, H. und Hämmerle, W. Spektrophotometrische Bestimmung der künstlichen Farbstoffe in Wein 167.
Mohler, H. und Hartnagel, J. Leitfähigkeitsapparatur für Serienuntersuchungen für Leitfähigkeitsbestimmungen in Milch 338.
Moliński, S. siehe Joszt, A.
Moltschanowa, R. S. siehe Gussewa, N. F.
Monguillon, P. siehe Lemoigne, M.
Moore, G. H. Reaktion auf Carbonat in Natrium- und Kaliumbicarbonat 368.
Moreno-Martin, F. siehe Polonowoski, M.
Morgan, J. C. und King, E. J. Bestimmung der Kieselsäure in Geweben 78.
Moritz, H. Herstellung spektralreiner Kohlen 198.
Morton, C. Reaktion auf Carbonat in Natrium- und Kaliumbicarbonat 368.
Moss, W. C. Genauigkeit des Union-Calorimeters 110.
Motok, G. T. und Waltz, E. O. Bestimmung von Aluminium im Stahl 354.
Moucka, V. Talkgehalt von Reis und Erkennung der Talkbehandlung 436. — Untersuchung und Beurteilung käferhaltiger und mit Blausäure begaster Hülsenfrüchte und Lebensmittel 437.
Mühlenbach, V. Bedeutung der Chlorzahl von V. Froboese bei Flußwasseruntersuchungen 439.
Müller, R. H. Mikromethoden der photoelektrischen Colorimetrie 38.
Müller, R. H. und Kinney, G. F. Photoelektrische Colorimetrie 39.
Müller-Neuglück, H. Tragbare Gasuntersuchungsgeräte 279.
Mull, J. E. siehe Sattler, L.
Mulliken, S. P. und Wakeman, R. L. Bestimmung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit der Bromid-bromat-Titration 292.
Murata, K. siehe Sato, M.
Muschkatblat, M. M. und Bruskin, I. M. Ausführung kontinuierlicher pH-Messungen im Verlauf chemischer Prozesse 271.
Mutschin, A. und Pollak, R. Indirekte Sulfattitration mit Bariumchlorid unter Anwendung von Natriumrhodizonat (oder Tetrahydroxychinonnatrium) als Indikator in Lösung 8, 309.
Myers, V. C. und Wardell, Emma L. Bestimmung von Cholesterin 208.

Nagy, vitez L. siehe Bodnár, J.
Nagy, Z. v. Sz. siehe Kocsis, E. A.
Nanji, H. R. siehe Edwards, F. W.
Naundorf, A. Bestimmung von Natrium in Düngemitteln 414.
Neumann, G. Kalibrierung der Orientierungsskala von Spektralapparaten 198.

Newlands, S. H. siehe Kay, S. A.
Neyman, J. siehe Matuszewski, T.
Nicholson, F. siehe Bost, R. W.
Nickolls, L. C. und Gaskin, J. G. N. Bestimmung von Zink unter Berücksichtigung der Messinganalyse 359.
Nicloux, M. Mikrobestimmung von Äthylalkohol 204. — Mikrobestimmung von Methylalkohol 206. — Bestimmung von Äthylalkohol in Geweben und Körperflüssigkeiten 378.
Nicloux, M., Le Breton, E. und Dontcheff, A. Mikrobestimmung von Äthylalkohol in Körperflüssigkeiten 379.
Njegovan, V. und Marjanović, V. Über quantitative Fällungen bei extremen Konzentrationen 33.
Nordlund, M. Bestimmung von Fructose in Gegenwart von Glucose und Saccharose 451.
Nottin, P. und Daron, A. Prüfung von Getreide und Mehl mit dem Chopin-Extensimeter 431.
Nowak, K. Schnellbestimmung von Kalium 414.
Nurmia, M. Bestimmung von Zucker in Pflanzen 448.
Nuti, C. Bestimmung der Proteinsubstanzen in der Milch 58.

v. Oehmcke, H. Mikrophotometer mit Sperrschichtphotozelle 116.
Øllgaard, E. Mikrobestimmung von Sulfat im Plasma 13.
Ofner, R. Bestimmung von Invertzucker 447.
O'Leary, W. J. siehe Lamar, M. O.
Olsson, G. siehe Edenholm, H.
Orlow, I. und Kaganowa, Z. Bestimmung von Jod in jodhaltiger Aktivkohle 288.
Oschmjan, G. Bestimmung der Pentosane 453.
Ossipowa, R. und Straussberg, R. Beurteilung von Leinengeweben nach der chemischen Analyse 154.
Osswald, Ph. Colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Salpetersäure 421.

Pabst, E. siehe Wagner, H.
Palmer, J. W. siehe Behr, L. D.
Parkes, E. B. siehe Edwards, F. W.
Parks, L. R. und Barnes, C. R. Verwendung der Glaselektrode zur Bestimmung des pH-Wertes in Milchprodukten 278.
Partington, J. R. und Bahl, R. K. Bestimmung der Überjodsäure 289.
Paulus, W. siehe Fischer, R.
Pavlinova, A. V. Nachweis kleiner Mengen Bromid 41.
Peakes jun., L. V. Apparat zur fraktionierten Destillation von kleinen Flüssigkeitsmengen im Vakuum oder bei Atmosphärendruck 108.
Pearson, R. W. siehe Sheets, O.
Perrier, C. und Giammarino, Pia. Nephelometrische Bestimmung kleiner Fluormengen 197.
Peschkowa, W. M. und Prshewalski, E. S. Prüfung von Chlor in Kaliumjodid 285.
Peters, Fr. P. Bestimmung von Aluminium in Nickel-Chrom- und Nickel-Eisenlegierungen 354.
Petersen, S. siehe Winkler, S.
Petrea, D. siehe Claudatus, I.
Petrow, B. I. siehe Iofa, S. A.
Pfanhauser, J. siehe Kling, K.
Pfiffner, J. J. Isolierung des Hormons der Nebennierenrinde 231.
Pfiffner, J. J., Wintersteiner, O. und Vars, H. M. Isolierung des Hormons der Nebennierenrinde 232.
Pfundt, O. siehe Jander, G.
Mc Pherson, H. G. Nachprüfung des magneto-optischen Analysenverfahrens 412.
Philippot, L. Bestimmung von Kobalt mit Nitroso-β-naphthol 204.
Pieters, H. A. J. Jodometrische Bestimmung von Phenol in Abwasser 438.
Pietrzykowski, T. siehe Smolenski, C.
Pijanowski, E. Einfluß der Temperatur auf die Ergebnisse der Milchprüfung auf Frische und Labfähigkeit 57. — Acidität der Butter 293. — Siehe auch Matuszewski, T.
Pistiner, R. siehe Rappaport, F.
Pjatnitzkij, M. Bestimmung der Citronensäure in Tabak 363.
Poda, E. Nachweis und Bestimmung von Fluor in natürlichen Wässern 440.

Pollak, R. siehe Mutschin, A.
Pollard, N. Schalldichtes Gehäuse für elektrisch angetriebene Zentrifugen 38. — Siehe auch Greenhill, A. W.
Polonowoski, M. und Moreno-Martin, F. Reaktionen zur Unterscheidung von Frauenmilch und Kuhmilch 61.
Poluektoff, N. S. siehe Komarowsky, A. S.
Popow, P. G. Nachweis von Nitrat 422.
Potapenko, G. Verwendung von Elektronenröhren und ungedämpften Hochfrequenzschwingungen in der Spektralanalyse 200.
Potschinok, Ch. N. Nachweis von Aluminium 352. — Nachweis von Kalium neben Ammonium und anderen Kationen 414.
Pozzi-Escot, E. Bestimmung von Rotenon in den Pflanzen der Derrisarten 143.
de Prado, L. Bestimmung von Glycerin in vergorenen Getränken 132.
Prange, G. Untersuchung der Veränderung des Butterfettes durch den Backprozeß und durch Zusatz von Eisubstanz 292.
Preiß, W. Anreicherung von Nicotin im Zigarettenstummel 361.
Přidal, F. Verbesserung des Konduktometers von Šandera 446.
Prshewalski, E. S. siehe Peschkowa, W. M.
Puranen, U. H. Mikronachweis von Sperma 376.
Pusewskaja, S. M. Trennung der Anionen 342.
Puyrewa, W. P. siehe Terentjew, A. P.
Pyne, G. T. Titrimetrische Bestimmung von Milchphosphaten 61.
Pyriki, C. Abspaltung von Nicotin aus alkalisierten Tabakrückständen 362. — Nachweis von Nicotin in Zigarettenrauch 362.

Rae, J. Colorimetrische Reaktion für Quillajasaponin 463.
Rakestraw, N. W. und Mahncke, H. E. Borgehalt von Seewasser an der nordatlantischen Küste 441.
Rakestraw, N. W., Mahncke, H. E. und Beach, E. F. Bestimmung von Eisen im Seewasser 439.
Ramsdell, G. A., Johnson jun., Wm. T. und Evans, F. R. Resazurin als Indikator für den hygienischen Zustand von Milch 57.
Randall, M. und Sarquis, M. N. Mikrobestimmung von Blei 45.
Rappaport, F. und Pistiner, R. Bestimmung des Reststickstoffs im Blut, Serum und Plasma 381.
Raupp, O. Bestimmung von Pyrethrin I und II 144.
Raurich-Sas, F. E. Bestimmung von Hexamethylentetramin, Piperazin und deren Gemischen 463.
Rawikowitsch, A. M. und Awakowa, E. S. Bestimmung der Farbe und der Lichtfestigkeit von Paraffinen 212.
Rawikowitsch, A. M. und Schile, W. N. Bestimmung von Paraffin in Handelsparaffinen, Paraffinölgemischen und Halbfabrikaten der Paraffinindustrie 212.
Rây, P. und Bose, M. K. Mikrobestimmung von Zink in Gemüse und Obst 132.
Rây, P. und Gupta, J. Fällungsreaktionen mit Dimercaptothiodiazol 345.
Readhimer, Dorothy siehe Heß, Katharina.
Reay, G. A. Nachweis von Formaldehyd in mit Salz konservierten Lengfischen 445.
Reichert, B. Bestimmung von Tartarus stibiatus nach dem DAB VI 462.
Reichstein, F. Isolierung des Hormons der Nebennierenrinde 232, 233.
Reiss, M. und Haurowitz, F. Gewinnung des Hormons des Hypophysenvorderlappens 222.
Renaud, A. W. siehe Henriquez, P. C.
Rey, M. und Thonus, J. Anreicherung fein gemahlener Mineralien durch mechanische Aufbereitung 418.
Režek, A. Verbesserung des Siedegefäßes des Apparates für mikroebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen 109.
Rich, C. E. Unterscheidung von Kuchen- und Teigwarenmehl 429.
Richter, F. A. Unterscheidung von Chrom- und Zinkgrün 365.

Riehm, H. Bestimmung des schädlichen Aminostickstoffs in den Erzeugnissen der Zuckerindustrie 453.
Rimington, C. Bestimmung der Schädigung von Fasern 157.
Rinkenbach, W. H. siehe Taylor, C. A.
Rinoldi. Bestimmung spontaner Verderbnis von Wolle und Baumwolle 159.
Robertson, G. R. Bestimmung der Wasserstoff - Ionen - Konzentration mit der Glaselektrode 278.
Robinson, R. J. und Wirth, H. E. Photometrische Bestimmung von Phosphat in Wasser 438.
Roboz, E. und Vavrinecz, G. Bestimmung von Invertzucker und anderen reduzierenden Zuckern 451.
Rodden, Cl. J. Elektrische Mikromuffel 108.
Roemmele, O. Zusammenhänge zwischen Reaktion und Peroxydase in Molkereiprodukten, speziell in Butter 62.
Roepke, R. R. Bestimmung der Phosphorfraktionen im Blutserum 77.
Rohmann, C. Analyse der essigsauren Tonerde 369.
Romanjuk, A. N. siehe Tananaeff, N. A.
Rosanow, N. N. siehe Snessarew, A. P.
Rosenbaum, E. Untersuchung der Backhefe 435. — Ausländische Hefen 436.
Rosenblum, C. siehe Kolthoff, I. M.
Rosenthal, A. siehe Walbaum, H.
Rosenthaler, L. Über den Nachweis von Halogen (Chlor, Brom) in organischen Stoffen 22. — Über den Nachweis von Schwefel und Stickstoff in organischen Stoffen 24. — Krystallfällungen durch Aussalzen 204.
Rostowzewa, Katharine siehe Korolew, A.
Rowe, L. W. siehe Kamm, O.
Rubin, E. L. siehe Harris, I.
Runge, H. siehe Bunte, K.
Rupp, E. Kleintrockenschrank 117.
Russanow, A. K. Herstellung spektralreiner Kohlen 198.
Russo, F. siehe Giacalone, A.
Ruthardt, K. Hochfrequenzanregung bei der spektralanalytischen Untersuchung von pflanzlichem und tierischem Material, Filterrückständen, Metallfolien, Salzen und Mineralien 200.
Ruzicka, L. Synthese von Androsteron 240.
Ruziczka, W. Bestimmung der Jodzahl in Ölen und Fetten 133.

Sá, A. Mikronachweis von Cholin, Novocain, Alypin und dergl. 72.
Sabetay, S. Bestimmung von Phthalsäurediäthylester in ätherischen Ölen und flüssigen Extrakten 373.
Sacconi, S. siehe Bezzi, S.
Sajzewa, L. P. siehe Djatschkow, W. D.
Salkowski, E. Reaktion auf Pyrrol 208.
Sanchez, J. A. Bestimmung des Pilocarpins und seiner Salze 131.
Sanchis, J. M. Bestimmung von Fluor im Trinkwasser 440.
Šandera, K. Bestimmung der Asche von Zuckerlösungen 446. — Siehe auch Sanderová, M.
Šanderová, M., Šandera, K. und Stehlik, V. Bestimmung der Rübenasche 445.
Sandstedt, R. M. siehe Blish, M. J.
Sanyal, S. Bestimmung der Zuckerrohrfaser 452.
Sarquis, M. N. siehe Randall, M.
Sartorius, F. Silicagel als Trockenmittel für Exsiccatoren oder Lufttrockner in Analysenwaagen 117.
Sastri, B. N. und Sreenivasaya, M. Sicherung der Festigkeit von Elektroden bei konduktometrischen Arbeiten 338.
Sato, M. und Murata, K. Mikrocolorimetrische Bestimmung von Magnesium in Milch 53.
Sattler, L., Mull, J. E. und Lorge, I. Berechnung der Asche in Rohrrohzuckerlösung 446.
Sauciuc, L. I. siehe Cândea, C.
Saunderson, H. siehe Trotman, S. R.
Schaferstein, I. J. Bestimmung kleiner Mengen Nitrit 422.
Schall, A. siehe Brintzinger, H.

Scharrer, K. und Schorstein, H. Bestimmung von Kali in Mischdüngern 1.
Scheibler, H. siehe Zondek, B.
Schile, W. N. siehe Rawikowitsch, A. M.
Schleicher, A. und Laurs, Lore. Qualitative Mikroanalyse durch Elektrolyse und Spektrographie. Fällungen an der Quecksilberelektrode 241.
Schmalfuß, H. und Benecke, O. Bestimmung des Spratzgrades von Kunstbutter 296.
Schmidt, Alexander siehe Meyer, Wilfried.
Schmidt, E. A. Wirkung von Zusätzen zu Mehl und Teig auf den Kleber 428.
Schmidt, G. siehe Merz, K. W.
Schmidt, Joseph siehe Butenandt, A.
Schnabel, F. siehe Margosches, B. M.
Schneiderman, H. siehe Curtman, L. J.
Schönaich, F. siehe Margosches, B. M.
Schorstein, H. siehe Scharrer, K.
Schryver, S. B. Nachweis von Formaldehyd in gesalzenem Fisch 445.
Schtscherbatschew, K. D. Analyse von Aminoazobenzol 51.
Schtschetinina, L. A. siehe Zypin, G. S.
Schube, P. G. Bestimmung von Cholesterin 208.
Schütz, P. siehe Matthes, H.
Schulek, E. und Boldizsár, I. Das p-Aminobenzolsulfonamid und seine quantitative Bestimmung 396.
Schulek, E. und Clauder, O. Beiträge zur bromatometrischen Bestimmung des o-Oxychinolins. Bestimmung des o-Oxychinolins in Arzneizubereitungen 385.
Schulek, E. und Gervay, V. Nachweis von Hexamethylentetramin 464.
Schulek, E. und Wolstadt, R. Die Bestimmung von Arsen und Antimon in organischen Verbindungen und Gemengen 400.
Schwabe, K. p_H-Messung mit der Glaselektrode 276. — Einführung in das Gesamtgebiet der p_H-Messung 277.
Schwalbe, C. Verwendung von Diazoniumsalzen in der volumetrischen Analyse 26.
Schwarz, G. und Fischer, Ottmar. Colorimetrische Bestimmung der Wasserstoff - Ionen - Konzentration in Milch 56.
Schwarz, K. Mikroschüttelapparat 109.
Schwicker, A. Über die Verwendung von Kaliumbisulfit zu maßanalytischen Bestimmungen 89.
Schwiedessen, H. und Barth, G. Analyse von Rauchgasen 279.
Scott, D. A. siehe Harington, Ch. R.
Scott, F. W. Analyse von Babbittlagermetall 357.
Scott, Mary und West, E. S. Bestimmung von Glucose, Galactose und Lactose nebeneinander 450.
Segeberg, H. siehe Arnd, Th.
Seil, H. A. Bestimmung von Pyrethrin I und II 144.
Selkin siehe Astapenja.
v. Sengbusch, R. Bestimmung von Nicotin 208.
Serex, P. siehe Spooner, L. W.
Sheets, O., Pearson, R. W. und Gieger, M. Bestimmung von Kupfer in organischen Verbindungen 289.
Shutt, W. J. siehe Harris, I.
Siecke, W. Herstellung von Schwefelsäure aus Schwefelwasserstoff 409.
Siegert, M. Prüfung von Ferrum reductum DAB VI und Unterscheidung von Ferrum pulveratum DAB VI 370.
Sierra, P. siehe Burriel, F.
Sievert, C. W. siehe Magraw, D. A.
Sik, K. siehe Szebellédy, L.
Simpson, A. G. Bestimmung des Gelbgehaltes und des Ausmahlungsgrades von Mehlen 429.
Sinclair, W. B. und Bartholomew, E. T. Bestimmung von Pentosan in Citrusfrüchten 454.
Sliskowskaja, O. A. siehe Besskow, S. D.
Smethurst, A. F. Wasserabgabe von Epidoten bei höheren Temperaturen 419.
Smith, A. S. Gerät zur Bestimmung geringer Konzentrationen Kohlensäure 281. — Gaswaschgerät mit geringem Verbrauch an Absorptionsflüssigkeit 284.

Smith, F. L. siehe Egerton, A. C.
Smith II, F. L. siehe Wilkins jun., E. S.
Smith, G. F. und Getz, C. A. Kaliumferri- und Kaliumferrocyanid als Urtitersubstanz für die Wertbestimmung von Titanchloridlösungen 335.
Smith, G. St. Bestimmung von Magnesium in Duraluminium 359.
Smith, H. V. Bestimmung von Fluor in Trinkwasser 440.
Smith, R. A. Apparat zur thermischen Zersetzung kleiner Substanzmengen in indifferenter, z. B. H_2-Atmosphäre 108.
Smith, Th. B. Trennung von Chlor-Ion und Brom-Ion 285.
Smith, W. siehe Evers, N.
Smits, A. Über intensive Trocknung 118.
Smolenski, C. und Pietrzykowski, T. Konduktometrische Bestimmung der Asche von Rübenrohsaft 446.
Snessarew, A. P. Spektroskopische Bestimmung von Lithium 198.
Snessarew, A. P., Rosanow, N. N. und Assoskow, P. J. Spektrallinienlichtausgleicher 198.
Sorgato, I. Konduktometrische Bestimmung der Asche in Rohzuckerlösung 446.
Sorkin, F. P. Bestimmung kleiner Mengen Brom bei Gegenwart von Chlor 287.
Sotgia-Rovelli, I. Indikatoren für die bromometrische Titration 336.
Sozański, S. siehe Terlikowski, F.
Spikelman, A. I. siehe Tschirkow, S. K.
Spitzer, F. Abänderung des Ostwaldschen Dekaden-Rheostaten 114.
Spooner, L. W. und Serex, P. Calibrierung von Capillarrohrviscosimetern 116.
Sreenivasaya, M. siehe Sastri, B. N.
Ssoloweitschik, W. J. siehe Ioffe, I. S.
Ssulima, L. Gasanalytische Untersuchungen im Orsatapparat 283.
Ssuprunowitsch, I. B. siehe Wassermann, J. S.
Stach, E. Hilfsmittel für die Untersuchung von Staub 413.
Stadler, P. und Wagner, K. Über den Nachweis von Äthylvanillin (Bourbonal) 161.
Stamm, G. Bestimmung von Nitrit in Nitritpökelsalzen 443.
Standen, G. W. und Fuller, M. L. Mikrobürette 38.
Stare, F. J. und Elvehjem, C. A. Bestimmung der Phosphorsäure 151.
Stehlik, V. siehe Šanderová, M.
Steiner, W. siehe Bay, Z.
Stenger, V. A. und Kolthoff, I. M. Nachweis und Colorimetrie kleiner Mengen Bromid neben viel Chlorid 41.
Stephenson, Dora siehe Buttle, G. A. H.
Stern, F. siehe Dejmek, V.
v. Stetina, I. Maßanalytische Bestimmung der Bromate auf indirektem Wege 85.
Stevens, R. E. siehe Wells, R. C.
Stevenson, R. und Lindsay, Th. Bestimmung der Feuchtigkeitsabsorption von Geweben 117.
Stiepin, V. V. siehe Syrokomsky, W. S.
Stix, W. J. Isolierung und Reinigung von o-Oxychinolin 390.
Stodola, F. H. siehe Lauer, W. M.
Stover, N. Bestimmung von Chrom 210.
Straub, J. Bestimmung der relativen Hydration der Ionen 387.
Straussberg, R. siehe Ossipowa, R.
Strepkov, S. M. Apparat zur Extraktion der Kohlenhydrate bei der Mikroanalyse von Pflanzenstoffen 406.
Strohecker, R. Reaktionsverlauf der Fettverseifung in alkoholischen Lösungen und Bedeutung für die analytische Beurteilung der Fette 302.
Stschigol, M. Bestimmung der Halogene 202. — Nachweis und Bestimmung von Quecksilber 349.
Stuckert, L. und Meier, F. W. Bestimmung von Aluminium, Eisen und Titan 352.
Sumuleanu, C. und Ghimicescu, G. Bestimmung der Borsäure im Wein 133.
Supinska, J. siehe Matuszewski, T.

Syrokomsky, W. S. und Stiepin, V. V. Verwendung von Diphenylamin-o-carbonsäure als Oxydations-Reduktionsindikator 189, 260.
Szebellédy, L. und Sik, K. Apomorphin als Redoxindikator bei Bestimmung des Antimonit-Ions mit Kaliumbromat 81.

Tabakoff, V. Einwirkung von Kesselsteinverhütungsmitteln auf Metalle 65.
Takata, M. Kolloidchemische Betrachtungen über den Farbenumschlag in Lösungen 337.
Tall, E. M. siehe Jolson, L. M.
Tananaeff, N. A. und Romanjuk, A. N. Tüpfelmethode zum Nachweis von Osmium 30.
Tananajew, I. W. Bestimmung von Kupfer, Zinn und Antimon in Babbittmetall 356.
Taran, J. N. Alkalimetrische Bestimmung der Glykolyse 450.
Tarvin, D., Todd, H. R. und Buswell, A. M. Bestimmung von freiem Chlor im Wasser 439.
Tauber, H. Tüpfelreaktion auf Ascorbinsäure (Vitamin C) 69.
Tauber, H. und Kleiner, I. S. Bestimmung der Ascorbinsäure 69.
Taylor, C. A. und Rinkenbach, W. H. Farbreaktion von Mono-, Di- und Trinitroverbindungen 50.
Terentjew, A. P., Klimawo, W. A. und Puyrewa, W. P. Bestimmung von o-Nitranilin im Gemisch mit großen Mengen p-Nitranilin 51.
Terlikowski, F. und Sozański, S. Bestimmung von Calcium, Magnesium, Kalium und Natrium in Pflanzen durch Auslaugen mit Salzsäure 151.
Thaddea, S. Nachweis von Coniin im Harn 71.
Thayer, F. D. siehe Highberger, J. H.
Thiel, A. und Greig, D. Ermittlung der Grenzkurven und Halbwertsstufen von Indikatoren 337.
Thomas, J. L. Prüfung der Reproduzierbarkeit der Temperatur des schmelzenden Eises 110.
Thompson, P. F. und Alabaster, E. C. Titration von Ferro-Ionen mit Kaliumpermanganat und Diphenylcarbazid als Indikator 336.
Thonus, J. siehe Rey, M.
Todd, H. R. siehe Tarvin, D.
Tödt, F. Meßgerät zur Bestimmung der Leitfähigkeit von Lösungen mit beliebigem Salzgehalt 338.
Tomiček, O. und Feldmann, J. Potentiometrische Bestimmung der Acidität in nichtwäßrigen Lösungen 339.
Tompsett, S. L. Thioglykolsäure zur direkten Bestimmung des anorganischen Eisens in biologischen Materialien 76.
Toms, H. Bestimmung der Halogenabsorption von Ölen 298.
van Tongeren, W. Bestimmung von Alkali in Gesteinen 414.
Trefouel, I. Verwendung von p-Aminobenzolsulfonamid bei Streptokokkensepsis 396.
Trimble, C. S. siehe Whittier, E. O.
Trischin, F. I. Bestimmung von Quecksilber in Gegenwart anderer Metalle 350.
Tropsch, H. und Mattox, W. J. Analyse von Gemischen gasförmiger Kohlenwasserstoffe 283.
Trotman, S. R. Eigenschaften der gechlorten Wolle 158.
Trotman, S. R., Bell, H. S. und Saunderson, H. Eigenschaften von chlorierter Wolle und Bestimmungen von Schäden an gestrickten chlorierten Wollwaren 156.
Trotman, S. R. und Gee, G. N. Nachweis der Schädigungen von Wolle 158.
Truog, E. und Meyer, A. H. Bestimmung von Phosphat in Wasser 438.
Tscherning, K. siehe Butenandt, A.
Tscherwjakow, N. J. Bestimmung von Alkalimetallen in alkalihaltigen Leichtmetallen 347.
Tschirkow, S. K. und Spikelman, A. I. Bestimmung von Bromid in Kalium-, Natrium- und Magnesiumchloridlösungen 287.
Tsoumerka, C. F. Nachweis von freiem Chlor in Hypochloriten 285.
Tucker, J. M. und Burke, T. E. Bestimmung von Wasser in Getreideprodukten durch Destillation mit Tetrachloräthan 429.

Tuffi, R. und Borghetti, Elena. Nachweis von Reis in Weizenmehl 433.
Turner, W. D. Waschflaschen von hoher Wirksamkeit 284.
Tveraaen, I. Analyse von Blauwalölmustern 300.
Tweedy, W. R. Darstellung des Hormons der Nebenschilddrüse 228.
Twyman, F. und Hitchen, C. St. Lösungselektrode für die quantitative spektrographische Untersuchung von Metallsalzlösungen 201.

Ubaldini, I. und Mirri, G. Analyse des Elektronmetalls 358.
Uichanco, J. B. Leistungsfähigkeit und Zuverlässigkeit der Methylenblaureduktionsprobe bei der Frischebestimmung der Milch 58.
Ulzer, F. und Haas, W. Untersuchung von Saponinen 463.
Umblia, E. Systematischer Trennungsgang der Anionen 340.
Ustinskaja, W. siehe Djatschkowski, S. I.
Uzel, R. Argentometrische Bestimmung von Jodid 288.

Vaillant, E. Beurteilung der Milch für die Pasteurisierung 53.
Valmari, J. Elektrometrische Bestimmung von Nitrat- und Nitritstickstoff 422.
Vars, H. M. siehe Pfiffner, J. J.
Vassiliou, A. Nachweis von Jodid 287.
Vastagh, G. Wertbestimmung von Natrium choleinicum 464.
Vavrinecz, G. siehe Roboz, E.
Veal, F. J. siehe Garner, W. E.
Vecsey, T. siehe Bodnár, J.
Velculescu, A. J. siehe Atanasiu, J. A.
Vercillo, Angela. Bestimmung von Zucker in Mehl und Brot 429.
Mc Vey, W. C. Bestimmung von Nitraten in Fleisch und Fleischprodukten 444.
Vieböck, F. Bestimmung von Methylsalicylat 460.
Vladesco, R Gesamtanalyse von Milch in kleiner Probe 53.
Vladimirov, G. E. und Epstein, J. A. Bestimmung von Bromid neben viel Chlorid in biologischen Materialien 79.
Vogels, H. Untersuchung über die Abhängigkeit des Potentialwertes einer Antimonelektrode von der pH-Zahl des Elektrolyten 275.
Voigt, W. siehe Carlssohn, H.
Vojir, F. Verwendung von Überchlorsäure zur indirekten Kohlensäurebestimmung 420.
van Voorst, F. Th. Bestimmung von Casein in Buttermilchbrei 59.

Wagenaar, M. Färbung von Holzstoff durch lösliche Benzidinsalze 374.
Wagner, H. und Pabst, E. Bewertung der Rostschutzproben nach der Quellzahl 366.
Wagner, K. siehe Stadler, P.
Waissman, G. Bestimmung von Phenacetin, Aspirin und Antifebrin 463.
Wakeman, R. L. siehe Mulliken, S. P.
Walbaum, H. und Rosenthal, A. Bestimmung von Phthalsäurediäthylester in ätherischen Ölen und flüssigen Extrakten 373.
Walden jun., G. H. und Edmonds, S. M. Indikatoren für die Oxydimetrie 335.
Walker, I. F. und Christensen, B. E. Bestimmung von Methan durch katalytische Oxydation 422.
Walkiewicz, W. Nachweis der Fleischfäulnis 443.
Wallace, E. L. Bestimmung des pH-Wertes von Leder 278.
Waller, C. Fluorescenz von Olivenölen im ultravioletten Licht 297.
Waltz, E. O. siehe Motok, G. T.
Wapnik siehe Astapenja.
Ward, A. F. H. und France, G. D. Oxydation von in Lösung befindlichem Leinöl 304.
Ward, A. M. siehe Boot, H. L. G.
Wardell, Emma L. siehe Myers, V. C.
Wasserberg, I. G. siehe Berditschewski, L. G.
Wassermann, J. S. und Ssuprunowitsch, I. B. Darstellung und Anwendung von Dithizon in der Colorimetrie, Gewichts- und Tüpfelanalyse 346.

Waters, L. und Zürn, A. Unterscheidung von Butter aus pasteurisiertem und aus nicht pasteurisiertem Rahm 62.
Watson, F. J. Absorption von Ammoniak durch Borsäure 339.
Webb, H. A. siehe Hernden, T. C.
Weber, P. siehe Hass, H. B.
Weber, W. siehe Hämmerle, W.
Weeldenburg, J. G. Oxydation von Trithiocarbonat in alkalischer Lösung 361. — Bestimmung von Schwefel in Trithiocarbonatlösung 361.
Weinbach, A. P. Mikrobestimmung von Natrium in Blut, Serum, Plasma, Urin oder Fäces 414.
Wells, R. C. und Stevens, R. E. Bestimmung der Alkalimetalle in Mineralien 416.
Wendt, W. P. siehe Gurewitsch, W. G.
Wenusch, A. Anreicherung von Nicotin in Zigarettenstummel 362. — Nachweis von Nornicotin in Tabakrauch 362.
van der Werth, A. Bestimmung der Waschkraft von Waschmitteln 160.
West, E. S. siehe Scott, Mary.
Wettstein, A. siehe Hartmann, M.
de Whalley, H. C. S. Refraktometrische Bestimmung der Trockensubstanz in invertzuckerhaltigen Zuckersirupen 453.
Whipp, B. Mikrocalorimetrie 112.
Whitmore, C. und Johnston, F. Analyse von Mischungen von tertiärem und sekundärem Isoamylchlorid 424.
Whitmore, W. F. und Lieber, E. Erkennung von Lösungsmitteln durch die Xanthogenatreaktion 214.
Whittier, E. O. und Trimble, C. S. Milchsäuregehalt der Butter 293.
Wiesner, B. P. und Marshall, P. Q. Gewinnung des Hormons des Hypophysenvorderlappens 222.
Wiley, M. H. siehe Zerban, F. W.
Wiley, W. J. Untersuchung über die Titrationsacidität der Milch 58.
Wilkins jun., E. S., Willoughby, C. E., Kraemer, E. O. und Smith II, F. L. Bestimmung kleiner Mengen Blei in biologischem Material 73.
Williams, C. H. siehe Finnemore, H.
Williams, H. A. Anwendung der Gefrierpunktsbestimmung auf erhitzte Milch 55. — Zinn- und Bleigehalt von Fischkonserven 445.
Willihnganz, E. A., Mc Cluer, W. B., Fenske, M. R. und Mc Grew, R. V. Ostwaldsche Pipette für Viscositätsbestimmungen von Erdölprodukten 116.
Willoughby, C. E. siehe Wilkins jun., E. S.
Wilmet und Mathieu. Bestimmung von Zinn und Blei in der Auflageschicht verzinnter Eisenbleche 357.
Wilsmann, W. Bestimmung des Fettgehaltes der Milch 53.
Winkler, S. und Petersen, S. Tryptophanreaktion und Nachweis von Heteroauxin 129.
Wintersteiner, O. siehe Pfiffner, J. J.
Wirth, H. E. siehe Robinson, R. J.
Witte, M. Bestimmung der Korngröße von Weizenmehl 427.
Witzmann, H. Bestimmung von Kalium aus wäßriger Lösung 347.
Wogrinz, A. Bemerkung zu der Bestimmung des Goldes nach Chiddy 266.
Wolff, E. Bestimmung von Stickstoff in biologischem Material 383.
Wolstadt, R. siehe Schulek, E.
Wood, D. R., Illing, E. T. und Fletcher, A. E. Diphenylaminreaktion in Milch 56.
Wright, Th. G. Bestimmung der citronengelben Salbe 460.
Wulff, P., Kordatzki, W. und Ehrenberg, W. Mechanismus der Potentialbildung bei der Antimonelektrode 273.
Wundram. Untersuchung über die Größe der Luftkammer von Eiern und über die Altersbestimmung von Eiern in ultraviolettem Licht 441.
Wurzschmitt, B. und Kerckow, F. W. Die Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit von Kunststoffen 247.
Wustrow, W. Analyse von Gasgemischen mit Hilfe der rektifizierenden Destillation 305.

Yagoda, H. Caesiumsalze als Reagenzien für anorganische Stoffe 345.

Yant, W. P. siehe Littlefield, J. B.
Yant, W. P. und Hawk, C. O. Oxydation von Methan 423.
Yee, J. Y. und Davis, R. O. E. Bestimmung von Ammoniak und Harnstoff-Stickstoff 128.

Zankowa, E. siehe Balarew, D.
Zanotti, V. Nachweis von Vanillin 163.
Zefirow, P. siehe Funk, C.
Zeller, H. Nachweis der Dauerpasteurisierung der Milch 54.
Zerban, F. W., Hughes, W. J. und Wiley, M. H. Bestimmung reduzierender Zucker in Rohrrohzuckern 449.
Zink, F. J. Bewegung der Luft in Exsiccatoren 117.
Zlateff, I. Refraktionszahl zur Feststellung von Wasserzusätzen in Büffel- und Ziegenmilch 56.
Zondek, B. Trennung von Prolan A und Prolan B im Harn 225.
Zondek, B. und Aschheim, S. Gewinnung des Hormons des Hypophysenvorderlappens 222.
Zondek, B., Scheibler, H. und Krabbe, W. Reindarstellung des gonadotropen Hormons 222.
Zürn, A. siehe Waters, L.
Zurbrügg, E. Unterscheidung der verschiedenen Aluminiumlegierungen 352.
Zypin, G. S. und Schtschetinina, L. A. Analyse von Dinitro-oxydiphenylamin 51.

Sachverzeichnis.

(Die Salze sind bei den betreffenden Metallen zu suchen.)

Abgänge der elektrolytischen Zinkdarstellung, Mikronachweis von Germanium 120.
Abkochungen, Bestimmung von Santonin 150.
Absaugen von Gasen aus Säureabzügen 38.
Absorptionsspektren organischer künstlicher Farbstoffe in Lebensmitteln 167.
Abwasser, Bestimmung von Phenol 438.
Acetylmethylcarbinol, Kreatininprobe in Butterkulturen 296. — Bestimmung 296. — Trennung von Diacetyl 296.
Acidimetrie, Urtitersubstanz 335.
Acidität, von Butter, Bestimmung 293. — Aciditätsmessung von Tannintinten 279.
Adenin, Bestimmung bei Gegenwart von Guanin 129.
Adrenalin, Darstellung 231.
Adsorption, innere 409.
Adsorptionswärme von Gasen, Calorimeter zur Messung 112.
Aërosole, konduktometrische Bestimmung von Arsen 121.
Ätherische Öle, Bestimmung von Phthalsäurediäthylester 373.
Äthylalkohol, Mikrobestimmung 204; in Geweben und Körperflüssigkeiten 378.
Äthylbromid, Bestimmung kleiner Mengen in biologischen Medien 380.
Äthylenglykolmonoacetat als Lösungsmittel zur Trennung von Paraffinen und Ölen 210.
Äthylenoxyd, Bestimmung 249.
Äthylgruppe des Äthylurethans, Reaktion 461.
Äthylurethan, Reaktion auf Äthylgruppe 461.
Äthylvanillin, Nachweis 161.
Ahornsirup, Nachweis der Verfälschung 446.
Aktivierung von Bleicherde, Untersuchung 220.
Aktivitätsmessungen mit Unterphosphorsäure als Bezugsbasis 340.
Aktivkohle, jodhaltige, Bestimmung von Jod 288.
Albumosen-Stickstoff, Bestimmung 383.
Alkalien, Bestimmung 414, 416; durch Elektrolyse und Spektrographie 241; in Feldspat 415.
Alkalimetalle, Bestimmung in Legierungen amalgambildender Schwermetalle neben Calcium 347.
Alkoholdampf, Bestimmung in der Atemluft 378.
Alkohole, Erkennung durch die Xanthogenatreaktion 216. — Apparatur für die katalytische Dehydrierung 411.
Aluminium, Nachweis 352; mit Eriochromcyanin R 268. — Bestimmung 352; bei Gegenwart von Eisensalzen 353; in Eisenlegierungen 354; in Nickel-Chrom- und Nickel-Eisenlegierungen 354; in Elektronmetall 358; in essigsaurer Tonerde 369; metallisches, Wertbestimmung 412. — Prüfung der Korrosionsbeständigkeit 62.
Aluminiumlegierungen, Prüfung der Korrosionsbeständigkeit 62. — Unterscheidung 352.
Alypin, Unterscheidung 72. — Identifizierung 374.
Aminoazobenzol, Analyse 51.
p-Aminobenzolsulfonamid, Bestimmung 396.
Aminostickstoff, Bestimmung in Erzeugnissen der Zuckerindustrie 453.

Ammoniak, Bestimmung 128. — Absorption durch Borsäure 339. — Verhalten gegen Phosphorpentoxyd bei intensivem Trocknen 118.
Amylchlorid, Synthese 425.
Anabasinsulfat, Unterscheidung von Nicotinsulfat 408.
Analgetica, Bestimmung 463.
Analyse, volumetrische, Azokupplung 26. — Qualitative der Ammoniak- und Ammoniumsulfidgruppe und der Phosphorsäure 45. — Flotation 343. — Quantitative, Anwendung der Benzidin-Komplexsalze 346. — Elektrocapillarmethode 344.
Analysenwaagen, Silicagel als Trockenmittel 117.
Androsteron, Vorkommen im Harn 239. — Synthese 240.
Anilinschwarz, Nachweis im Pelz 220.
Anionen, Trennung 340.
Antifebrin, Bestimmung 463.
Antimon, Bestimmung, in Kupfer und Bronzen 355; in Lettermetall 356; in Babbittmetall 356, 357; in organischen Verbindungen und Gemengen 400.
Antimonelektrode, Potentialbildung 273, 274. — Potentialabhängigkeit von der Wasserstoff-Ionen-Konzentration 274.
Antimonige Säure, Bestimmung neben telluriger Säure 258.
Antimonit-Ion, Bestimmung mit Kaliumbromat und Apomorphin als Redoxindikator 81.
Antipyretica, Bestimmung 463.
Apomorphin als Redoxindikator bei der Bestimmung von Antimonit-Ion 81.
Arsen, Ermittlung in Aërosolen 121. — Bestimmung, in Luft 282; in Kupfer und Bronzen 355; in organischen Verbindungen und Gemengen 400. — Konduktometrische Titration in organischen Verbindungen 126.
Arsenige Säure, Bestimmung neben telluriger Säure 258.
Arzneizubereitungen, Bestimmung von o-Oxychinolin 385.
Asche, Bestimmung, von Mehl 429; von Rohrzucker 446; von Rübenrohsaft 446; von Blut und Geweben 73. — Berechnung in Rohrrohzuckerlösungen 446.
Ascorbinsäure, Tüpfelreaktion 69.
Aspirin, Bestimmung 463.
Atemluft, Bestimmung von Alkoholdampf 378.
Auflageschicht verzinnter Eisenbleche, Bestimmung von Zinn und Blei 357.
Ausmahlungsgrad von Mehl, Bestimmung 429.
Azokupplung in der volumetrischen Analyse 26.

Babbittlagermetall, Analyse 357.
Babbittmetall, Bestimmung von Kupfer, Zinn und Antimon 356.
Backhefe, Untersuchung 435.
Backhilfsmittel, Qualitätsprüfung 431.
Backpulver, Bestimmung des Triebes und der Kohlensäure 434.
Badewasser, Analyse 438.
Bäckereikolloide, Anwendung der Filtrationsanalyse 432.
Balsam, Identifizierung von Benzoesäure und Zimtsäure 70.
Barium, Bestimmung durch Elektrolyse und Spektrographie 244.
Bariumchloridlösung, Titration 336.
Bariumsilicofluorid, Bestimmung in Insektenvertilgungspulvern 141.
Baumwolle, Bestimmung spontaner Verderbnis 159. — Analyse einer Mischung von Baumwolle, Wolle, Celluloseacetatseide, Seide und Viscoseseide 155.
Benzaldehydelektrode für alkalische Lösungen 276.
Benzidin-Komplexsalze, Anwendung in der quantitativen Analyse 346.
Benzoesäure, potentiometrische Bestimmung der Acidität in nichtwäßrigen Lösungen 339. — Identifizierung in Mikrosublimaten aus Balsamen und Harzen 70.
Bergblau, Mikronachweis 123.
Berggrün, Mikronachweis 124.
Beryllium, Bestimmung, in Eisenlegierungen 354; maßanalytische 354.
Biologische Flüssigkeiten, Mikrobestimmung von Wasser 73; gasometrische von Kohlenstoff 375.
Biologische Materialien, Bestimmung, von Jod 133; Mikrobestimmung, von Blei 74; von Eisen 76; von Bromid neben viel Chlorid 79.

Biologische Medien, Bestimmung von Äthylbromid 380.
Bisulfit, Bestimmung neben Sulfit 95.
Blausäure, Nachweis 420; in Hülsenfrüchten und Lebensmitteln 437.
Blauwalölmuster, Analyse 300.
Blei, Bestimmung 96; durch Elektrolyse und Spektrographie 245; in oxydierten Erzen, Konzentraten, Flotationsgangarten und sulfidischen Erzen 104; in Letternmetall und Legierungen 356; in Babbittlagermetall 357; in der Auflageschicht verzinnter Eisenbleche 357; in Elektronmetall 358; elektrolytische und colorimetrische kleiner Mengen 45; Mikrobestimmung in biologischem Material 74. — Gehalt in Fischkonserven 445.
Bleicherde, Untersuchung 220.
Blei-Ionen, Beweglichkeit in amikroskopischen Krystallen von Bleisulfat 410.
Bleisulfat, freie Beweglichkeit von Blei-Ionen in amikroskopischen Krystallen 410.
Blut, Mikronachweis, durch Krystallfällung 376. — Bestimmung, der Asche 73; von Blei 75; von Methylalkohol 378; von Reststickstoff 381; des Stickstoffs 459; der Wasserstoff-Ionen-Konzentration mit der Glaselektrode 278; Mikrobestimmung von Natrium 414.
Blutserum, Bestimmung der Phosphorfraktionen 77.
Bockstalg, Titer 297.
Bor, Bestimmung in Seewasser 441.
Borsäure, Bestimmung in Wein 133.
Bourbonal, Nachweis 161.
Brechweinstein siehe Tartarus stibiatus.
Bremer Blau, Mikronachweis 123.
Bremer Grün, Mikronachweis 124.
Brenzschleimsäure als Urtitersubstanz für die Acidimetrie 335.
Brom, Nachweis, neben Rhodan, Chlor und Jod 285; in organischen Stoffen 22. — Bestimmung neben viel Chlor 287; kleiner Mengen bei Gegenwart von Chloriden 255.
Bromat, Bestimmung, mit Kaliumbisulfit 90; maßanalytische 85.
Bromide, Nachweis 285. — Bestimmung, neben viel Chlorid in biologischem Material 79; in Kalium-, Natrium- und Magnesiumchlorid 287; kleiner Mengen neben viel Chlorid 39, 41. — Trennung von Chloriden 285.
Brom-Ion siehe Bromide.
Brompentan, Analyse 425.
Bromthymolblau, Salzfehler bei acidimetrischer Titration 337.
Bronze, Bestimmung von Antimon und Arsen 355.
Brot, Bestimmung, von Zucker 429; von Mutterkorn 433.
Büffelmilch, Refraktionszahl zur Feststellung von Wasserzusätzen 56.
Butter, Bestimmung, der Milchsäure 293; der Acidität 293; der Butterzahl 294; der Buttersäurezahl 295; von Essigsäureestern 294; des Wassergehaltes 117. — Unterscheidung von Butter aus pasteurisiertem und nicht pasteurisiertem Rahm 62. — Zusammenhänge zwischen Reaktion und Peroxydase 62.
Butterfett, Veränderungen durch Backprozeß und durch Zusatz von Eisubstanz 292.
Butterkulturen, Kreatininprobe auf Acetylmethylcarbinol und Diacetyl 296.
Buttermilchbrei, Bestimmung von Casein 59.
Buttersäurezahl, Bestimmung in Butter 295.
Butterzahl, Bestimmung in Butter 294.

Cadmium, Bestimmung in Elektronmetall 358.
Caesium, Nachweis in Photozellen 123. — Bestimmung, durch Elektrolyse und Spektrographie 245; in Mineralien 416.
Caesiumsalze, Reagenzien für anorganische Stoffe 345.
Calcium, Bestimmung, durch Elektrolyse und Spektrographie 244; in Pflanzen 151; in Wasser 437. — Zerstörung der organischen Substanz zur Bestimmung 291.
Calciumaluminate in Gemischen mit Tonerdehydraten, Analyse 68.
Calciumglycerophosphat, Analyse 367.
Calciumhydroxyd, Bestimmung der Dissoziationskonstante 410.
Calorimeter, zur Messung der spezifischen Wärme von Flüssigkeiten

110; zur Messung der Adsorptionswärme von Gasen an festen Adsorbentien 112.
Calorimetrie 110.
Cantharidin, Mikronachweis 72.
Capillarrohrviscosimeter, Kalibrierung 116.
Caramel, Nachweis 455.
Carbaminsäureäthylester, Reaktion der Äthylgruppe 461.
Carbonate, Nachweis in Natrium- und Kaliumbicarbonat 368. — Bestimmung von Kohlensäure 360. — Gerät zur Bestimmung der Kohlensäure 411.
Carbonathärte, Bestimmung 18.
Casein, Bestimmung, des Stickstoffs 457; in Buttermilchbrei 59.
Catecholtannin, Nachweis im Pelz 219.
Catechu, Nachweis im Pelz 218, 219.
Celluloselacke, Prüfung 216.
Cer, Bestimmung, elektrometrische neben Lanthan 329; ferrometrische neben Mangan, Chrom und Vanadin 181.
Chlor, Nachweis, neben Brom, Jod und Rhodan 285; in Hypochloriten 285; in organischen Stoffen 22. — Bestimmung, in Kaliumjodid 285; in der Rinde von Seidenkokons 154; Mikrobestimmung in organischen Verbindungen 126.
Chlorat, Bestimmung 285; mit Kaliumbisulfit 90.
Chloride, Bestimmung in Milch 58. — Trennung von Bromiden 285.
Chlorierungsgrad von Wolle, Bestimmung 159.
Chlor-Ion siehe Chloride.
2-Chlor-2-Methylbutan, Bestimmung 424.
Cholesterin, Bestimmung 208.
Cholin, Mikronachweis 72.
Chrom, ferrometrische Bestimmung neben Cer, Mangan und Vanadin 181; Mikrobestimmung 209.
Chromgrün, Mikronachweis 124. — Unterscheidung von Zinkgrün 365.
Chromotropsäure als Indikator bei Fluorescenz-Maßanalysen 317.
Citronensäure, Bestimmung im Tabak 363.
Citrusfrüchte, Bestimmung von Pentosan 454.
Cocain, Identifizierung 374.
Cocosfett, Butterzahl 294.
Coffein, Reaktion 373.
Colorimetrie, photoelektrische 38.
Coniin, Mikronachweis im Harn und Organen 71.
Corpus-luteum-Hormon, Nachweis im Eierstock 235. — Synthese 234.
Cyan, Bestimmung im Kirschlorbeerwasser 70.
Cyanide, Mikrobestimmung, in Quecksilbercyanid 70.
Cyanidlösungen, jodometrische Bestimmung von Sulfiden 326.
Cyanwasserstoff, Bestimmung in Pflanzen 150.

Dämpfe, Bestimmung Kohlenstoff enthaltender in Luft 282. — Laboratoriumspipette zur Absorption im Vakuum 282. — Gerät zur Bestimmung der von einer Glasoberfläche adsorbierten Dämpfe 283.
Dauerpasteurisierung von Milch, Nachweis 54.
Dehydrierung von Alkoholen, Apparatur 411.
Dehydroandrosteron, Vorkommen im Harn 239.
Dekaden-Rheostat 114.
Derrisarten, Bestimmung von Rotenon 143.
Destillation, fraktionierte, von kleinen Flüssigkeitsmengen im Vakuum, Apparat 108.
Diacetyl, Kreatininprobe in Butterkulturen 296. — Bestimmung 296. — Trennung von Acetylmethylcarbinol 296.
Diazingrün, Bestimmung der Ionengewichte 334.
Dimethylpiperazin, Bestimmung 463.
Dinitrobenzole, isomere, Bestimmung 50.
Dinitrooxydiphenylamin, Analyse 51.
Dinitroverbindungen, Farbreaktion zur Identifizierung 50.
Diphenylthiocarbazon siehe Dithizon.
Dissoziationskonstante von Calciumhydroxyd, Bestimmung 410.
Disulfidgruppe, Bestimmung in Proteinen 130.
Dithizon, Darstellung und Anwendung als Reagens 346.
Droge, Bestimmung von Santonin 149.
Düngemittel, Bestimmung von Natrium 414.

Dürrerze, Mikrobestimmung von Silber 118.
Duraluminium, Bestimmung von Magnesium 359.

Echtrot N S, Bestimmung der Ionengewichte 334.
Eidotter, Bestimmung von Eisen 77.
Eier, Nachweis von Teerfarbstoffen 442. — Bestimmung, des Alters im ultravioletten Licht 441; der gesamten festen Stoffe 442; im Hühnerei-Enteiweißungsfiltrat 76. Untersuchung der Größe der Luftkammer 441.
Eierstock, Nachweis von Corpus-luteum-Hormon 235.
Eigelb, Ermittlung der gesamten festen Stoffe 442.
Eis, Reproduzierbarkeit der Temperatur des schmelzenden Eises 110.
Eisen, Bestimmung, in Elektronmetall 358; in Seewasser 439; Mikrobestimmung in biologischem Material 76. — Siehe auch unter Ferroverbindungen.
Eisenbleche, verzinnte, Bestimmung von Zinn und Blei in der Auflageschicht 357.
Eisenlegierungen, Bestimmung von Aluminium, Beryllium und Magnesium 354.
Eiweiß, Bestimmung des Stickstoffs 459.
Elektrocapillarmethode in der qualitativen Analyse 344.
Elektroden, Sicherung der Festigkeit bei konduktometrischen Arbeiten 338.
Elektronenröhre, Verwendung in der Spektralanalyse 200.
Elektronmetall, Analyse 357, 358.
Ellagitannin, Nachweis im Pelz 219.
Emich-Filterstäbchen 107.
Emissionsspektren, photometrische Anordnung zur Untersuchung 199.
Epidote, Wasserabgabe bei höherer Temperatur 419.
Erdalkalien, Bestimmung durch Elektrolyse und Spektrographie 241.
Erdalkalimetalle, Mikronachweis auf Glühkathoden von Oxydröhren 121.
Erdölprodukte, Bestimmung der Viscosität 116.
Erze, Mikronachweis von Germanium 120. — Oxydierte und sulfidische, Bestimmung von Blei 104.
Erzeugnisse, der Zuckerfabriken, Bestimmung von Kalk und Oxalsäure 452; der Zuckerindustrie, Bestimmung des schädlichen Aminostickstoffs 453.
Essigsäure, Bestimmung in essigsaurer Tonerde 369.
Essigsäureester, Nachweis in Butter 294.
Essigsaure Tonerde, Analyse 369.
Eucain, Identifizierung 374.
Exsiccatoren, Silicagel als Trockenmittel 117. — Bewegung der Luft 117.
Extrakte, Bestimmung von Santonin 150; flüssige, Bestimmung von Phthalsäurediäthylester 373.

Fäces, Mikrobestimmung von Natrium 414.
Fällungen bei extremen Konzentrationen 33.
Fällungsreaktionen mit Dimercaptothiodiazol 345.
Farben, Messung der Streichfähigkeit 413.
Farbenumschlag von Indikatoren 337.
Farbstoffe, organische, Bestimmung der Ionengewichte 334. — Prüfung in Pelzen 217. — Absorptionsspektren künstlicher organischer Stoffe 167.
Feinkornmelassen, Analysenschwierigkeiten 447.
Feldspat, Bestimmung von Alkalien 415.
Feminin (Hormon) 233.
Ferro-Ionen, organischer Indikator für die Titration 336.
Ferrocyanid, Bestimmung 420.
Ferrum pulveratum, Bestimmung von Kupfer 371. — Unterscheidung von Ferrum reductum 370.
Ferrum reductum, Bestimmung von Kupfer 371. — Prüfung 370. — Unterscheidung von Ferrum pulveratum 370.
Fette, Nachweis der Fälschung 304. — Bestimmung, der Jodzahl 133; in Milch 52; refraktometrische in Ölsaaten 300. — Reaktionsverlauf der Fettverseifung 302. — Feste, Titer 297.
Fettsäure, gesättigte, Bestimmung 296.
Fettverfälschungen, Nachweis 304.
Fettverseifung, Reaktionsverlauf und

Bedeutung für die Beurteilung der Fette 302.
Feuchtigkeit, Apparat zur Bestimmung 321.
Feuchtigkeitsabsorption, Bestimmung von Geweben 117.
Filterrückstände, spektralanalytische Untersuchung 200.
Filterstäbchen 107.
Fisch, Bestimmung des Frischzustandes 444.
Fischkonserven, Zinn- und Bleigehalt 445.
Fischleberöle, Untersuchung 299.
Fischmehl, Qualitätsbeurteilung 444.
Flammenfärbung, Prüfung 410.
Fleisch, Bestimmung von Nitrat 444.
Fleischfäulnis, Nachweis 443.
Fleischprodukte, Bestimmung von Nitrat 444.
Flotationsgangart, Bestimmung von Blei 104.
Flotationskonzentrate, Mikrobestimmung von Silber 118.
Flüssigkeiten, Bestimmung der Verbrennungswärme 110; biologische, Mikrobestimmung von Kohlenstoff 375; von Wasser 73. — Organische, Verwendung von wasserfreiem Natriumsulfat zur Bestimmung der Trockensubstanz 117. — Calorimeter zur Messung der spezifischen Wärme 110. — Apparat, zur Elektrolyse kleiner Mengen 43; zur fraktionierten Destillation kleiner Mengen im Vakuum 108. — Siebplatte zur Vermeidung des Stoßens siedender Flüssigkeiten 38.
Fluor, Nachweis mit Lanthan 196. — Bestimmung in Wasser und Trinkwasser 440.
Fluorescenz-Maßanalyse, Chromotropsäure als Indikator 317.
Follikelhormon, Nachweis im Harn 233. — Isolierung aus Palmkernpreßrückständen 234.
Follikulin (Hormon) 233.
Formaldehyd, Nachweis in mit Salz konservierten Lengfischen 445. — Bestimmung mit Kaliumbisulfit 92.
Formalin siehe Formaldehyd.
Formin siehe Hexamethylentetramin.
Frauenmilch, Unterscheidung von Kuhmilch 61, 296.
Fructose, Bestimmung, in Gegenwart von Glucose und Saccharose 451; in Pflanzen 449.
Fustic, Nachweis im Pelz 218, 219.
Futtermittel, Bestimmung von Jod 133.
Galactose, Bestimmung neben Glucose und Lactose 450.
Galenite, Mikrobestimmung von Silber 118.
Gallotannin, Nachweis im Pelz 219.
Gase, Bestimmung Kohlenstoff enthaltender in Luft 282. — Analyse 279, 280, 283. — Messung der Adsorptionswärme an festen Adsorbentien 112. — Absaugen aus Säureabzügen 38. — Laboratoriumspipette zur Absorption im Vakuum 282. — Gerät zur Bestimmung der von einer Glasoberfläche adsorbierten Gase 283.
Gasgemische, Bestimmung geringer Mengen organischer Stoffe 283. — Analyse 283; mit Hilfe der rektifizierenden Destillation 305. — Rektifizierkolonne 306.
Gasglühlichtgeräte, Herstellung aus Glas 413.
Gasreinigungsmasse, Ermittlung des Gehaltes ausgebrauchter Gasreinigungsmasse an Reinschwefel sowie an Teer 140. — Apparat zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit der Schwefelwasserstoffabsorption 138.
Gasthermometer 110.
Gasuntersuchungsgeräte 279.
Gaswaschgerät mit geringem Verbrauch an Absorptionsflüssigkeit 284.
Gefrierpunkt von Milch, Bestimmung 55.
Gelatine, Bestimmung von Pyrrol 207.
Gelbgehalt, Bestimmung in Mehl 429.
Gemenge, Bestimmung von Arsen und Antimon 400.
Gemüse, Bestimmung von Zink 132.
Germanium, Mikronachweis in Erzen, Mineralien, Abgängen der elektrolytischen Zinkdarstellung 120.
Getränke, vergorene, Bestimmung von Glycerin 132.
Getreide, Prüfung mit dem Chopin-Extensimeter 431.
Getreidemehl, Bestimmung des Stickstoffs 459.
Getreideprodukte, Bestimmung von Wasser 429.

Gewebe, Bestimmung, der Asche 73; der Kieselsäure 78; von Äthylalkohol 378; von Methylalkohol 378; der Feuchtigkeitsabsorption 117.

Glas, Nachweis, von Kobalt und Nickel 124; von Gold 125.

Glaselektrode, Verwendung bei p_H-Messungen 271, 276, 277, 278.

Glasmesser, Schärfen 108.

Glucose, Bestimmung, neben Galactose und Lactose 450; in Pflanzen 449.

Glutiminsäure, polarimetrische Bestimmung 452.

Glycerin, Bestimmung in vergorenen Getränken 132.

Glycerin-Gelée, Bestimmung von Oxin 392.

Glykolyse, Bestimmung 450.

Gold, Bestimmung nach Chiddy 266; Mikrobestimmung, in Goldlegierungen bei Gegenwart von Palladium und Zinn 119; in Glas 125.

Goldlegierungen, Mikrobestimmung 119.

Gras, Bestimmung, von Nitratstickstoff 147; von Phosphorsäure 151.

Grenzkurve von Indikatoren, Ermittlung 337.

Guanin, Reaktion 373. — Bestimmung in Hefenucleinsäure 129.

Halbfabrikate, Bestimmung, von Santonin 150; von Paraffin in Halbfabrikaten der Paraffinindustrie 212.

Halbwertstufen von Indikatoren, Ermittlung 337.

Halogen, Nachweis in organischen Stoffen 22. — Bestimmung 202.

Halogenabsorption, Bestimmung in Ölen 298.

Hammelfett, Titer 297.

Handelsparaffine, Bestimmung von Paraffin 212.

Harn, Nachweis der Hormone 233, 238; Mikronachweis, von Coniin 71; von Nicotin 72. — Bestimmung, von Eisen 77; von Prolan 225. — Isolierung und Bestimmung der Hormone 222. — Siehe auch unter Urin.

Harnstoff, Bestimmung 128; in Körperflüssigkeiten 383.

Harze, Identifizierung von Benzoesäure und Zimtsäure 70.

Hefe, Qualitätsprüfung 431.

Hefenucleinsäure, Bestimmung von Adenin und Guanin 129.

Heilbuttleberöle, Beschaffenheit 298.

Henna, Nachweis im Pelz 218, 219.

Heteroauxin, Nachweis 129.

Hexamethylentetramin, Nachweis 464. — Bestimmung 463.

Hochfrequenzschwingungen, Verwendung in der Spektralanalyse 200.

Holocain, Identifizierung 374.

Holzstoff, Färbung durch lösliche Benzidinsalze 374.

Hormone, Isolierung und Bestimmung 221, 237.

Horn, Bestimmung des Stickstoffs 459.

Hülsenfrüchte, Untersuchung käferhaltiger und mit Blausäure begaster 437.

Huminsäure, Bestimmung in Reinigungsmassen 137.

Hypochlorite, Nachweis von Chlor 285.

Hypophyse, Nachweis der Hormone 221, 222.

Indikatoren für die Oxydimetrie 335. — Salzfehler bei acidimetrischer Titration 336. — Ermittlung der Grenzkurven und Halbwertstufen 337. — Farbenumschlag 337.

Indikatorenkunde 335.

Industrienebel, Ermittlung von Arsen 121.

Industriestaub, Ermittlung von Arsen 121.

Insektenvertilgungspulver, Bestimmung von Bariumsilicofluorid 141. — Analyse 142.

Insulin, Nachweis im Pankreas 229. — Darstellung 230.

Invertzucker, Bestimmung 447, 451.

Ionengewichte organischer Farbstoffe, Bestimmung 334.

Iridium, Mikrobestimmung 203.

Isoamylchlorid, Analyse 424.

Isopentan, Analyse von Gemischen der Monochloride 423.

Jod, Nachweis neben Chlor, Brom und Rhodan 286. — Bestimmung, kleiner Mengen 348; in jodhaltiger Aktivkohle 288; in jodiertem Kochsalz 288; im Kelp 288; in Lebensmitteln,

Futtermitteln und biologischen Materialien 133. — Verteilungszustand in Jodlösungen 334.
Jodat, Bestimmung mit Kaliumbisulfit 90.
Jodid, Nachweis 287. — Bestimmung kleiner Mengen 348; argentometrische 288.
Jodlösungen, Verteilungszustand von Jod 334.
Jodtinktur, Bestimmung von Kaliumjodid 372.
Jodzahl, Bestimmung in Ölen und Fetten 133.

Kaffee, Bestimmung von Pyrrol 207.
Kaffeesatz, Bestimmung von Pyrrol 207.
Kakaobutter, Bestimmung, von Oxin 392; der Krystallisationstemperatur 333.
Kali, Bestimmung in Mischdüngern 1.
Kali-Ammoniak-Superphosphat, Bestimmung von Kali 4.
Kalisuperphosphat, Bestimmung von Kali 4.
Kalium, Nachweis, neben Ammonium- und Magnesium-Ion 343; neben Ammonium und anderen Kationen 414. — Bestimmung 414; durch Elektrolyse und Spektrographie 245; aus wäßriger Lösung 347; in Pflanzen 151.
Kaliumbicarbonat, Nachweis von Carbonat 368.
Kaliumbisulfit, Verwendung zu maßanalytischen Bestimmungen 89.
Kaliumchlorat, Bestimmung mit Kaliumbisulfit 90.
Kaliumchlorid, Bestimmung von Bromid 287.
Kaliumferricyanid als Urtitersubstanz für die Wertbestimmung von Titanchloridlösungen 335.
Kaliumferrocyanid als Urtitersubstanz für die Wertbestimmung von Titanchloridlösungen 335.
Kaliumjodid, Bestimmung, von Chlor 285; in Jodtinktur 372.
Kalk, Bestimmung in Erzeugnissen der Zuckerfabriken 452.
Kationen, Nachweis mit Caesiumsalzen 345. — Trennung 340.
Kationenumtausch im Mineralboden, physikalisch-chemische Gesetzmäßigkeiten 411.
Kelp, Bestimmung von Jod 288.
Kesselsteinverhütungsmittel, Einwirkung auf Metalle 65.
Kieselsäure, Bestimmung in Elektronmetall 358; Mikrobestimmung in Geweben 78.
Kirschlorbeerwasser, Bestimmung von Cyan 70.
Kleber, Wirkung von Zusätzen zu Mehl und Teig 428.
Kleintrockenschrank 117.
Kobalt, Nachweis im Glas 124. — Bestimmung mit Nitroso-β-naphthol 204. — Trennung von Nickel 342.
Kobaltblau, Mikronachweis 123.
Kobaltgrün, Mikronachweis 124.
Kochsalz, Bestimmung von Jod 288.
Körperflüssigkeiten, Mikrobestimmung, von Äthylalkohol 378; von Harnstoff 383.
Kohlen, spektralreine, Herstellung 198.
Kohlendioxyd, Gerät zur Bestimmung 281. — Siehe auch unter Kohlensäure.
Kohlenhydrate, Reaktion 461. — Unterscheidung 462. — Apparat zur Extraktion aus Pflanzenstoffen 406.
Kohlenoxyd, Bestimmung von Sauerstoff 280. — Untersuchungsgerät zur Bestimmung in Luft 280. — Einfluß der Oberfläche von Jodpentoxyd auf die Oxydationsgeschwindigkeit 280.
Kohlensäure, Bestimmung, in Carbonaten 360; in Backpulvern und in mit Triebmitteln versetzten Mehlen 434; indirekte Bestimmung 420. — Gerät, zur Herstellung aus Trockeneis zur Bestimmung von Stickstoff nach Dumas 38; zur Bestimmung kleiner Konzentrationen 281; zur Bestimmung in Carbonaten 411. — Siehe auch unter Kohlendioxyd.
Kohlenstoff, Bestimmung durch Verbrennung mit Phosphorsäure-Chromsäuregemisch 419; Mikrobestimmung 125; gasometrische in biologischen Flüssigkeiten 375. — Vorerhitzer zur Mikrobestimmung 109.
Kohlenwasserstoffe, Bestimmung durch katalytische Oxydation 422; ungesättigte, Bestimmung 292. — Gasförmige, Analyse 283.
Kohlenwasserstofflösungsmittel, Bestimmung von Mercaptanen 213.

Konzentrate, Bestimmung von Blei 104.
Korngröße, Bestimmung in Weizenmehl 427.
Korrosion von Metallen 62.
Korrosionsbeständigkeit von Aluminium und Aluminiumlegierungen, Prüfung 62.
Kreatin, Farbreaktion 377. — Krystallfällung 376.
Kreatinin, Farbreaktion 377. — Krystallfällung 376. — Bestimmung 130.
Krystallfällung durch Aussalzen 204.
Krystallisationstemperatur von Kakaobutter, Bestimmung 333.
Krystallsysteme, Übertragung der Oberflächenveränderungen in das Innere 409.
Krystallviolett, Bestimmung der Ionengewichte 334.
Kuchenmehl, Unterscheidung von Teigwarenmehl 429.
Kuhmilch, Bestimmung, von Lipoidphosphor und Phosphatiden 59. — Unterscheidung, von Frauenmilch 296; von Ziegenmilch 61.
Kunstbutter, Bestimmung des Spratzgrades 296.
Kunstseide, Bestimmung, des Säuregehaltes 153; in Mischungen mit Baumwolle 153.
Kunststoffe, Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit 247.
Kupfer, Nachweis mit Dimercaptothiodiazol 345. — Bestimmung, von Wismut 351; von Arsen und Antimon 355; in Babbittmetall 356, 357; in Elektronmetall 357, 358; in organischen Verbindungen 289; in Ferrum reductum und Ferrum pulveratum 371.
Kupferrot, Bestimmung der Ionengewichte 334.

Laboratoriumsgeräte, Regelung der elektrischen Heizung 113.
Laboratoriumspipette zur Absorption von Gasen und Dämpfen im Vakuum 282.
Lactose, Bestimmung, neben Glucose und Galactose 450; in Lebensmitteln 451.
Landwirtschaftliche Produkte, Bestimmung von Stickstoff 455.
Lanthan, elektrometrische Bestimmung neben Cer 329.
Larocain, Identifizierung 374.
Lebensmittel, Bestimmung, von Jod 133; von Lactose 451. — Untersuchung käferhaltiger und mit Blausäure begaster 437.
Leber, Mikronachweis von Coniin 71.
Leder, Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration mit der Glaselektrode 278.
Legierungen, Bestimmung, von Aluminium 354; von Blei, Antimon und Zinn 356. — Legierungen amalgambildender Schwermetalle, Bestimmung von Alkalimetallen 347.
Leinengewebe, Beurteilung nach der chemischen Analyse 154.
Leinöl, Reaktion mit Alkannin 210. — Oxydation 304.
Leitfähigkeit von Lösungen mit beliebigem Salzgehalt, Meßgerät zur Bestimmung 338.
Leitfähigkeitsapparat für Serienuntersuchungen 338.
Leitfähigkeitsmessungen 337.
Leitfähigkeitstitration 337.
Lengfische, Nachweis von Formaldehyd 445.
Letternmetall, Bestimmung von Blei, Antimon und Zinn 356.
Lichtfestigkeit von Paraffin, Bestimmung 212.
Lipoidphosphor, Bestimmung in Kuhmilch 59.
Liquor Aluminii acetico-tartarici, Bestimmung 370.
Lithium, Bestimmung, durch Elektrolyse und Spektrographie 245; in Mineralien 416.
Lösungen mit beliebigem Salzgehalt, Meßgerät zur Bestimmung der Leitfähigkeit 338.
Lösungsmittel, Erkennung durch die Xanthogenatreaktion 214. — Prüfung 216.
Lokalanästhetika, Nachweis und Identifizierung 374.
Luft, Bestimmung, von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff 134; von Kohlenstoff enthaltenden Gasen 282; von Methylalkohol 206 von Alkoholdampf 378; von Arsen 282. — Untersuchungsgerät zur Bestimmung in Luft 280.

Magnesium, Farbnachweis 34. — Bestimmung, durch Elektrolyse und Spektrographie 244; in Pflanzen 151; in Eisenlegierungen 354; in Duraluminium 359; in Wasser 437; colorimetrische 49; mikrocolorimetrische in Milch 53; metallisches, Wertbestimmung 412.

Magnesiumchlorid, Bestimmung von Bromid 287.

Magneto-optische Analysenverfahren 412, 413.

Mangan, Bestimmung, durch Elektrolyse und Spektrographie 245; in Elektronmetall 358; ferrometrische neben Cer, Chrom und Vanadin 181.

Margarineemulsion, Bestimmung 296.

Marktmilch, Ursachen von Geschmacksfehlern 60.

Materialien, biologische, Bestimmung, von Jod 133; von Äthylbromid 380; Mikrobestimmung, von Blei 74; von Eisen 76; von Bromid neben viel Chlorid 79. — Pflanzliche und tierische, spektralanalytische Untersuchung 200.

Mehl, Nachweis der Proteolyse 434. — Bestimmung, des Gesamtphosphorgehaltes 428; des Wassers 428, 433; der Asche 429; des Gelbgehaltes und des Ausmahlungsgrades 429; des Zuckers 429; des Triebes und der Kohlensäure in mit Triebmitteln versetzten Mehlen 434. — Prüfung mit dem Chopin-Extensimeter 431. — Qualitätsprüfung mit Gäroskop 431. — Zusammenhang von Filtrationsfähigkeit und Backfähigkeit 432. — Prüfapparat 430.

Mehlbackfähigkeit, Feststellung 431.

Mehlfälschungsmittel, Nachweis 427.

Meldolablau, Bestimmung der Ionengewichte 334.

Menoform (Hormon) 233.

Mercaptane, Bestimmung in Kohlenwasserstofflösungsmitteln 213.

Mercurichlorid siehe QuecksilberIIchlorid.

Messing, Analyse 359.

Metalle, Einwirkung von Kesselsteinverhütungsmitteln 65. — Korrosion 62.

Metallfolie, spektralanalytische Untersuchung 200.

Metallsalzlösungen, spektrographische Untersuchung 201.

Methan, Bestimmung, durch katalytische Oxydation 422; von Sauerstoff 280.

Methylalkohol, Bestimmung in Blut und Geweben 378; Mikrobestimmung 206; in der Luft 206.

Methylrot, Salzfehler bei acidimetrischer Titration 337.

Methylsalicylat, Bestimmung 460; in Pomaden 460.

Mikroanalyse, durch Elektrolyse und Spektrographie 241.

Mikrobürette 38.

Mikrocalorimetrie 112.

Mikroelementaranalyse 125.

Mikromuffel, elektrische 107.

Mikrophotometer mit Sperrschichtphotozelle 116.

Mikroschüttelapparat 109.

Mikroskopische Arbeiten bei tiefen Temperaturen 411.

Milch, Nachweis, der Dauerpasteurisierung 54; von Nitraten 56; von Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat 60. — Bestimmung, von Fett 52; des Milchfettes und der Trockensubstanz 53; von Magnesium 53; des Gefrierpunktes 55; der Wasserstoff - Ionen - Konzentration 56; der Frische 58; der Proteinsubstanzen 58; der Chloride 58. — Analyse 53. — Diphenylaminprobe 56. — Reduktaseprobe 57. — Prüfung auf Frische und Labfähigkeit 57. — Untersuchung der Titrationsacidität 58. — Resazurin als Indikator für den hygienischen Zustand von Milch 57. — Entnahme von Milchproben 53. — Beurteilung der Milch für die Pasteurisierung 53. — Einfluß von salpeterhaltigem Trinkwasser auf Milchtiere 56. — Qualitätsbeeinflussung 60. — Verwendung von wasserfreiem Natriumsulfat zur Bestimmung der Trockensubstanz 117. — Leitfähigkeitsapparat zur Bestimmung der Leitfähigkeit 338.

Milchfett, Bestimmung 53.

Milchphosphate, Bestimmung 61.

Milchproben, Entnahme zur Bestimmung des Fettgehaltes 53.

Milchprodukte, Bestimmung der Wasserstoff - Ionen - Konzentration mit der Glaselektrode 278.

Milchsäure, Bestimmung in Butter 293.

Mineralboden, physikalisch-chemische Gesetzmäßigkeiten beim Kationenumtausch 411.
Mineralfarben, Nachweis im Pelz 220; Mikronachweis 123.
Mineralien, Mikronachweis von Germanium 120. — Bestimmung von Lithium, Caesium und Rubidium 416. — Spektralanalytische Untersuchung 200. — Anreicherung feingemahlener Mineralien durch mechanische Aufbereitung 418.
Mischdünger, Bestimmung von Kali 1.
Molekulargewichtsbestimmung, ebullioskopische, Änderung des Siedegefäßes 109.
Molkereiprodukte, Zusammenhänge zwischen Reaktion und Peroxydase 62.
Mononitroverbindungen, Farbreaktion zur Identifizierung 50.
Mutterkorn, Bestimmung im Brot 433.
Mutterkuchen, Gewinnung der Hormone 236.

Nahrungsmittel, Nachweis von Pflanzenlecithin als Ei-Ersatz 443. — Bestimmung der Pentosane 453.
Natrium, Nachweis neben Ammonium- und Magnesium-Ion 343. — Bestimmung, durch Elektrolyse und Spektrographie 245; in Pflanzen 151; in Düngemitteln 414; Mikrobestimmung in Blut, Serum und Plasma 414.
Natriumbicarbonat, Nachweis, von Carbonat 368; in Milch 60.
Natriumcarbonat, Nachweis in Milch 60.
Natriumchlorid, Bestimmung von Bromid 287.
Natrium choleinicum, Wertbestimmung 464.
Natriumsulfat, Verwendung zur Bestimmung der Trockensubstanz in organischen Flüssigkeiten 117.
Nebenniere, Bestimmung von Adrenalin 231.
Nebennierenrinde, Bestimmung des Hormons 231.
Nebenschilddrüse, Isolierung des Hormons 228.
Nickel, Nachweis im Glas 124. — Trennung von Kobalt 342.
Nickel-Chrom-Legierungen, Bestimmung von Aluminium 354.
Nickel-Eisen-Legierungen, Bestimmung von Aluminium 354.
Nicotin, Mikronachweis 71; im Harn 72. — Bestimmung, in Tabakrauch 361; im Tabak 363; nephelometrische 208. — Wirkung von Cellulosefiltereinlagen bei der Anreicherung im Zigarettenstummel 361, 362. — Auftreten im Zigarettenrauch 362.
Nicotinsulfat, Unterscheidung von Anabasinsulfat 408.
o-Nitranilin, Bestimmung im Gemisch mit p-Nitranilin 51.
Nitrate, Nachweis 422; in Milch 56. — Bestimmung 421; von Stickstoff 410; in Fleisch und Fleischprodukten 444.
Nitratstickstoff, Bestimmung in Gras 147; elektrometrische 422.
Nitrite, Bestimmung 421, 422; in Nitritpökelsalzen 443.
Nitritpökelsalze, Bestimmung von Nitrit 443.
Nitrophoska, Bestimmung von Kali 5.
Nitrose, Bestimmung von Stickstofftrioxyd 459.
Nitroverbindungen, Nachweis 50.
Nornicotin, Nachweis im Tabakrauch 362.
Novocain, Identifizierung 374. — Unterscheidung 72.

Obst, Bestimmung von Zink 132.
Öle, Reaktion mit Alkannin 210. — Bestimmung, der Jodzahl 133; der Halogenabsorption 298; von Oxin 392; ätherische, Bestimmung von Phthalsäurediäthylester 373. — Trennung von Paraffinen 210.
Ölkuchen, Bestimmung des Stickstoffs 459.
Ölsaaten, refraktometrische Bestimmung von Fett 300.
Ölsäure, Messung der spezifischen Wärme 112.
Oestrin (Hormon) 233.
Oestron (Hormon) 233.
Olivenöl, Fluorescenz im ultravioletten Licht 297.
Organe, Mikronachweis, von Coniin 71; von Nicotin 72.
Organische Stoffe, Nachweis, von Halogen 22; von Schwefel und Stickstoff 24. — Bestimmung geringer Mengen in Gasgemischen 283.

Organische Verbindungen, Bestimmung, von Arsen und Antimon 400; von Kupfer 289; Mikrobestimmung, von Schwefel 126, 128; von Chlor 126. — Konduktometrische Titration von Arsen 126. — Zerstörung zur Bestimmung von Schwefel und Phosphor 290.

Osmium, Tüpfelreaktion 30. — Mikrobestimmung 203.

Ovarialhormone 233.

Oxalsäure, Bestimmung, in Erzeugnissen der Zuckerfabriken 452; potentiometrische, der Acidität in nichtwäßrigen Lösungen 339.

Oxin siehe o-Oxychinolin.

o-Oxychinolin, Bestimmung, neben Phenacetin 391; neben Pyramidon 392; neben Hexamethylentetramin 393; in Arzneizubereitungen 385. — Trennung von Sulfosalicylsäure 392. — Fällungsmittel 345.

Oxydimetrie, Indikatoren 335.

Oxytocin (Hormon) 226.

Palladium, Mikrobestimmung 203.

Palmkernpreßrückstand, Isolierung des Follikelhormons 234.

Pankreas, Nachweis von Insulin 229. — Bestimmung des Hormons 229.

Panthesin, Identifizierung 374.

Pantocain, Identifizierung 374.

Paraffine, Bestimmung, der Farbe und der Lichtechtheit 212; in Handelsparaffinen, Paraffinölgemischen und Halbfabrikaten der Paraffinindustrie 212. — Trennung von Ölen 210.

Paraffinöl, Analyse 212.

Paraffinölgemische, Bestimmung von Paraffin 212.

Pektinstoffe, Bestimmung 454.

Pelze, Prüfung der Farbstoffe 217.

n-Pentan, Analyse von Gemischen der Monochloride 423.

Pentosane, Bestimmung 453; in Nahrungsmitteln 453; in Citrusfrüchten 454.

Pepton-Stickstoff, Bestimmung 383.

Percain, Identifizierung 374.

Perjodat, Bestimmung mit Kaliumbisulfit 90.

Perjodsäure siehe Überjodsäure.

Perubalsam, Identifizierung von Benzoesäure und Zimtsäure 70.

Petroleum, Bewertung als Insekten vertilgungsmittel 142.

Pferdefett, Titer 297.

Pflanzen, Bestimmung, von Cyanwasserstoff 150; von Calcium, Magnesium, Kalium und Natrium 151; von reduzierendem Zucker 447, 448; von Saccharose 447.

Pflanzenlecithin, Nachweis als Eiersatz in Nahrungsmitteln 443.

Pflanzenmaterial, Bestimmung des organischen Phosphors 150.

Pflanzenstoffe, Bestimmung von Santonin 149. — Apparat zur Extraktion der Kohlenhydrate 406.

Pflanzliches Material, spektralanalytische Untersuchung 200.

Phenacetin, Bestimmung 463.

Phenanthrolin als Indikator in der Oxydimetrie 335.

Phenol, Bestimmung in Abwasser 438.

Phenolphthalein, Salzfehler bei acidimetrischer Titration 336.

o-Phenylphenol, Nachweis und Bestimmung 291.

Phosphat, Bestimmung in Wasser 438.

Phosphatide, Bestimmung in Kuhmilch 59.

Phosphor, Nachweis mit Oxin 346. — Bestimmung, im Blutserum 77; in Pflanzenmaterialien 150; in Mehl 428. — Zerstörung der organischen Substanz zur Bestimmung 290.

Phosphorsäure, Bestimmung, durch Wägung des Molybdänniederschlags 190; in phosphathaltigen Silicaten 420; in Gras 151.

Photozelle, Nachweis von Caesium 123.

Phthalsäurediäthylester, Bestimmung in ätherischen Ölen und flüssigen Extrakten 373.

Pilocarpin, Bestimmung 131.

Piperazin, Bestimmung 463.

Placenta, Gewinnung der Hormone 236.

Plasma, Bestimmung, des Reststickstoffs 381; Mikrobestimmung von Natrium 414.

Platinmetalle, Mikrobestimmung 203.

Polarographie, Apparat zur Elektrolyse kleiner Flüssigkeitsmengen 43.

Pollen, Feststellung des Reinheitsgrades 462.

Pollenextrakte, Feststellung des Reinheitsgrades der Pollen 462.

Polypeptid-Stickstoff, Bestimmung 382.
Pomaden, Bestimmung von Methylsalicylat 460.
Pregnandiol, siehe Hormone.
Preußischblau, Mikronachweis 123.
Progesteron siehe Corpus luteum-Hormon.
Progynon (Hormon) 233.
Prolan, Bestimmung im Harn 225.
Proteine, Bestimmung, der Sulfhydryl- und der Disulfidgruppe 130; in Milch 58.
Proteolyse, Nachweis in Mehl 434.
Psicain, Mikronachweis 72. — Identifizierung 374.
Pyrethrine, Bestimmung 144; in Pyrethrumblüten 145.
Pyrethrumblüten, Bestimmung von Pyrethrin II 145.
Pyrrol, stufenphotometrische Bestimmung 206; in Kaffee 207; in Gelatine 207.

Quecksilber, Nachweis und Bestimmung 349. — Bestimmung, in Gegenwart anderer Metalle 350; als Sulfid 351; in Quecksilbercyanid 350.
QuecksilberII-chlorid, Bestimmung 350.
Quecksilbercyanid, Bestimmung von Quecksilber 350; Mikrobestimmung von Cyaniden 70.
Quecksilberjodid. Bestimmung 350.
Quecksilbersulfid, technisches, Analyse 351.
Quecksilberthermometer, Fadenkorrektur 109.
Quercitrin, Nachweis im Pelz 218, 219.
Quillajasaponin, colorimetrische Bestimmung 463.

Rahm, Bestimmung der Viscosität 62.
Ranzigkeit, Bestimmung im Weizenmehl 433.
Rauchgase, Analyse 279.
Realkrystallsysteme, Übertragung der Oberflächenstörungen in das Innere 409.
Reinigungsmassen, Bestimmung, von Wasser 136, 137; von Huminsäuren 137. — Untersuchung 138.
Reis, Nachweis in Weizenmehl 433. — Erkennung der Talkbehandlung 436.
Rektifizierkolonne bei der Analyse von Gasgemischen 306.
Rhodan, Nachweis neben Chlor, Brom und Jod 285.
Rhodium, Mikrobestimmung 203.
Ricinusöl, Reaktion mit Alkannin 210.
Rinderfett, Titer 297. — Butterzahl 294.
Rohrrohzucker, Bestimmung reduzierender Zucker 450. — Berechnung der Asche 446.
Rohzucker, Bestimmung der Asche 446.
Rostschutzproben, Bewertung nach der Quellzahl 366.
Rotenon, Bestimmung in Pflanzen der Derrisarten 143.
Rubidium, Bestimmung, durch Elektrolyse und Spektrographie 245; in Mineralien 416.
Rübenasche, Bestimmung 445.
Rübenrohsaft, Bestimmung der Asche 446.
Rüböl, Nachweis in Speiseölen 297.
Rückstandsbestimmung kriechender und spritzender Substanzen 108.
Ruthenium, Mikrobestimmung 203.

Saccharisation, konduktometrische Bestimmung in Säften, 447.
Saccharose, Bestimmung in Pflanzen 447.
Säfte, Bestimmung der Saccharisation 447.
Säure, Bestimmung, in Kunstseide 153; in Stärke 454. — Zweibasische, stufenweise Titration 339.
Säureabzüge, Absaugen von Gasen 38.
Säuregrad, Bestimmung, in Butter 293; im Weizenmehl 433; in als Wurstzusatz verwendeter Stärke 455.
Salbe, Nachweis von Fälschungen 461. — Bestimmung von Oxin 392; citronengelbe, Bestimmung 460.
Salicylsäure, potentiometrische Bestimmung der Acidität in nicht wäßrigen Lösungen 339.
Salpetersäure, colorimetrische Bestimmung 421 — Siehe auch unter Nitrate.
Salze, Bestimmung in natürlichen Wässern 441. — Spektralanalytische Untersuchung von Salzen in Pastillenform 200.
Santonin, Bestimmung in Pflanzenstoffen und Produkten des Herstellungsprozesses 149.

Saponine, Untersuchung 463.
Sauerstoff, Bestimmung, geringer Mengen in Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd und Methan 280; in Wasser 438.
Schädigungsgrad von Wolle, Bestimmung 159.
Scheeles Grün, Mikronachweis 124.
Schierlingsfrüchte, Gewinnung von Coniin 70.
Schilddrüse, Bestimmung der Hormone 227.
Schilddrüsengewebe, Bestimmung von Thyroxin 227.
Schwefel, Nachweis in organischen Stoffen 24. — Ermittlung in ausgebrauchter Gasreinigungsmasse 140. — Mikrobestimmung in organischen Verbindungen 126, 128. — Zerstörung der organischen Substanz zur Bestimmung 290.
Schwefelsäure, Herstellung aus Schwefelwasserstoff 409. — Siehe auch unter Sulfate.
Schwefelwasserstoff, Bestimmung, von Spuren 282; in geringen Luftmengen 134. — Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure 409.
Schwefelwasserstoffabsorption von Gasreinigungsmassen, Apparat zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit 138.
Schweflige Säure, Bestimmung in geringen Luftmengen 134. — Siehe auch unter Sulfit.
Schweinefett, Titer 297.
Schweinefleisch, Messung des elektrischen Widerstandes 443.
Schweinfurter Grün, Mikronachweis 124.
Seewasser, Bestimmung, von Bor 441; von Eisen 439.
Seidenkokons, Bestimmung von Chlor in der Rinde 154.
Senföl, Reaktion mit Alkannin 210.
Serum, Mikrobestimmung, des Nichthämoglobineisens 77; von Bromid 79; des Reststickstoffs 381; von Harnstoff 383; von Natrium 414.
Siebplatte zur Vermeidung des Stoßens siedender Flüssigkeiten 38.
Silber, Bestimmung, von Spuren in Příbramer Galeniten, Dürrerzen und Flotationskonzentraten 118; in Stählen 347.
Silbernitratlösungen, Titration 336.
Silicagel als Trockenmittel für Exsiccatoren in Analysenwaagen 117.
Silicatanalyse, Fehlerquellen 418.
Silicate, phosphathaltige, Bestimmung der Phosphorsäure 420.
Sirup, Bestimmung von Kupfer 289. — Verwendung von wasserfreiem Natriumsulfat zur Bestimmung der Trockensubstanz 117.
Smalteblau, Mikronachweis 123.
Speiseöle, Nachweis von Rüböl 297.
Speck, Messung des elektrischen Widerstandes 443.
Spektralanalyse, quantitative 198. —
Spektrographie, Verwendung einer Sperrschichtphotozelle 199.
Sperma, Mikronachweis 376.
Spezifische Wärme von Flüssigkeiten, Calorimeter zur Messung 110.
Spratzgrad, Bestimmung in Kunstbutter 296.
Stähle, Bestimmung von Silber 347.
Stärke, Bestimmung, der Säure 454; des Säuregrades in als Wurstzusatz verwendeter Stärke 455.
Stärkesirup, Reinheit und Feuchtigkeit 447.
Staub, Untersuchung 413.
Stickstoff, Nachweis in organischen Stoffen 24, 25. — Bestimmung, von Sauerstoff 280; des Reststickstoffs in Blut, Serum und Plasma 381; des Gesamt-, Rest- und Polypeptidstickstoffs 382; in Nitraten 410; in Casein 457; in landwirtschaftlichen Produkten 454. — Messung nach Dumas 126. — Gerät zur Herstellung eines Kohlensäurestromes aus Trockeneis zur Bestimmung nach Dumas 38.
Stickstofftrioxyd, Bestimmung in Nitrose 459.
Stoffe, organische, Nachweis, von Halogen 22; von Schwefel und Stickstoff 24. — Bestimmung geringer Mengen in Gasgemischen 283.
Stovain, Mikronachweis 72. — Identifizierung 374.
Streichfähigkeit von Farben, Messung 413.
Strontium, Bestimmung durch Elektrolyse und Spektrographie 244.
Substanz, Apparat zur thermischen Zersetzung kleiner Mengen 108.

Sulfat, Titration, mit Bariumchlorid 8, 309. — Apparat für Serientitrationen 316.
Sulfhydrylgruppe, Bestimmung in Proteinen 130.
Sulfide, jodometrische Bestimmung in Cyanidlösungen 326.
Sulfit, Bestimmung neben Bisulfit 95.
Sulfobasen, Trennung von Sulfosäuren 342.
Sulfonsäureblau, Bestimmung der Ionengewichte 334.
Sulfosäuren, Trennung von Sulfobasen 342.
Sumatrabenzoe, Identifizierung von Benzoesäure und Zimtsäure 70.
Suppositorien, Bestimmung von Oxin 392.

Tabak, Bestimmung, von Nicotin 363; von Citronensäure 363.
Tabakrauch, Bestimmung, von Nicotin 361; von Nornicotin 362. — Untersuchung 362.
Talk, Erkennung im Reis 436.
Tannintinte, Messung der Acidität 279.
Tartarus stibiatus, Bestimmung 462.
Teer, Ermittlung in ausgebrauchter Gasreinigungsmasse 140.
Teerfarbstoffe, Nachweis im Hühnerei 442.
Teeröl, Bewertung als Insektenvertilgungsmittel 142.
Teig, Wirkung von Zusätzen auf den Kleber 428.
Teigwarenmehl, Unterscheidung von Kuchenmehl 429.
Tellurelektroden für potentiometrische Titration 276.
Tellurige Säure, chromatometrische Bestimmung 258.
Temperaturmessung 109.
Textilfasergemische, Analyse 154.
Theelin (Hormon) 233.
Thelykinin (Hormon) 233.
Theobromin, Reaktion 373.
Theophyllin, Reaktion 373.
Thioglykolsäure, Reagens zur Bestimmung von Eisen in biologischem Material 76.
Thyroxin, Bestimmung in Schilddrüsengeweben 227.
Tierisches Material, spektralanalytische Untersuchung 200.
Titanchloridlösungen, Kaliumferri- und Kaliumferrocyanid als Urtitersubstanz 335.
Tolubalsam, Identifizierung von Benzoesäure und Zimtsäure 70.
Tone, Aktivierung 220.
Tonerde, essigsaure, Analyse 369.
Tonerdehydrate in Gemischen mit Calciumaluminaten, Analyse 68.
Triäthanolamin, Messung der spezifischen Wärme 112.
Trieb, Bestimmung in Backpulvern und in mit Triebmitteln versetzten Mehlen 434.
Trinitroverbindungen, Farbreaktion zur Identifizierung 50.
Trinkwasser, Bestimmung von Fluor 440.
Trithiocarbonat, Oxydation in alkalischer Lösung 361.
Trockeneis, Gerät zur Herstellung eines Kohlensäurestromes zur Bestimmung von Stickstoff nach Dumas 38.
Trockenmittel für Exsiccatoren und Analysenwaagen 117.
Trockensubstanz, Bestimmung, in Milch 53; in organischen Flüssigkeiten 117; refraktometrische in invertzuckerhaltigen Zuckersirupen 453.
Trocknung, Grundlagen 117, 118.
Tryptophanreaktion 129.
Tutocain, Identifizierung 374.

Überchlorsäure, Verwendung zur indirekten Bestimmung von Kohlensäure 420.
Überjodsäure, Bestimmung 289.
Ultramarin, Mikronachweis 123.
Union-Calorimeter 110.
Unterphosphorsäure als Bezugsbasis für Messungen der Aktivität 340.
Urin, Mikrobestimmung von Natrium 414. — Siehe auch unter Harn.
Urtitersubstanz für die Acidimetrie 335.

Vanadin, ferrometrische Bestimmung neben Cer, Chrom und Mangan 181.
Vaselinöl, Zerlegen durch fraktioniertes Auflösen in Aceton 335. – Extraktionsapparat zur Zerlegung mit Aceton 212.

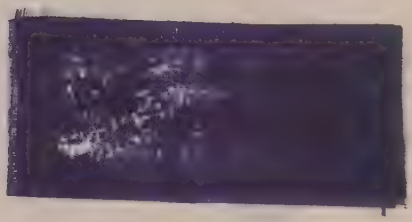
Vasopressin Hormon 226.
Vegetabilien, Bestimmung von Kupfer 289.
Verbindungen, organische, Bestimmung von Kupfer 289; von Arsen und Antimon 409; Mikrobestimmung von Schwefel und Chlor 126. — Konduktometrische Titration von Arsen 126. — Zerstörung zur Bestimmung von Schwefel und Phosphor 290.
Verbrennungsöfen, elektrisch geheizter 113.
Verbrennungswärme von Flüssigkeiten, Bestimmung 110.
Verdecken von Wolle und Baumwolle, Bestimmung 159.
Vermischungssatz, Analyse 294.
Verseifung von Fetten, Reaktionsverlauf 302.
Viscosimetrie 116.
Viscosität, Bestimmung von Reifen 62; von Erdölprodukten 116.
Vitamin C, Tupfreaktion 69.
Vorsätze zur Mikroverbrennung von Kohlenstoff und Wasserstoff 109.

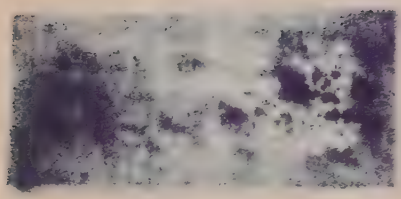
Waage, aperiodische mit Luftdämpfung und -projektor Ablesung 107.
Walole, Bienenw. 309.
Waltran, Butterzahl 294.
Waschblasen 284.
Waschkraft, Bestimmung in Waschmitteln 160.
Waschmittel, Bestimmung der Waschkraft 160.
Waschpulver, Analyse 160.
Wasser, Bestimmung von Calcium und Magnesium 437; von Phosphat 438; von Sauerstoff 438; von Fluor 440; des Salzgehaltes 441; in Butter 117; in Mehl 428, 433; in Getreideprodukten 429; in Reinigungsmassen 136, 137; Mikrobestimmung in hochsiedenden Flüssigkeiten 73. Tollinspotte 438, 439. — Feststellung von Zusätzen in Büffel- und Ziegenmilch 56. — Entnahme aus größeren Tiefen 284.
Wasserdurchlässigkeit, Bestimmung in Kunststoffen 247.
Wasserstoff, Bestimmung von Sauerstoff 28; Mikrobestimmung 125. — Verbrennung zur Mikrobestimmung 109.
Wasserstoff-Elektrode 272.
Wasserstoff-Ionen-Konzentration, Bestimmung, in Milch 56; in Milchprodukten 278; in Blut 278; im Leder 278. - Fehlerquellen und Fehlergrößen bei der potentiometrischen Bestimmung 269. — Konstanz von Kalomelelektroden 270. — Anwendbarkeit der verschiedenen Elektroden 276. — Kontinuierliche pH-Messungen bei chemischen Prozessen 271. — 3-Röhrengerät zur direkten Ablesung der pH-Werte 271.
Wasserstoffsuperoxyd, Bestimmung mit Kaliumbisulfit 92.
Wasserstrahlluftpumpe, Wirksamkeit 37.
Wein, Bestimmung der Borsäure 133.
Weizen, sortenunterschiede nach dem Aschengehalt im Korn und Mehl 428. — Qualitätsprüfung 431.
Weizenkorn, Verhältnis der Bestandteile des Weizenkorns und des Aschengehaltes 426.
Weizenmehl, Nachweis von Reis 433. — Bestimmung der Korngröße 427. — Untersuchung der Ranzigkeit und des Säuregrades 433. — Backeigenschaften 432.
Wismut, Nachweis 351; mit Dixanthogenatkaliumzink 345. — Bestimmung in Kupfer 351. — Brauchbarkeit als Elektrodenmetall zur pH-Bestimmung 276.
Wolframelektrode zur pH-Messung 275.
Wolframspulen mit Innenheizwicklung 113.
Wolle, Bestimmung des Chlorierungsgrades bzw. Schädigungsgrades 159; der spontanen Verbrennlichkeit 159. — In Gemischen mit Baumwolle, Cellulosenacetatseide, Seide und Viscose, Analyse 155. - Eigenschaften von chlorierter Wolle 156.
Wollwaren, gestrickte chlorierte, Bestimmung von Schäden 159.

Xanthinreaktion 372.

Zentrifugen, elektrisch angetriebene, schalldichtes Gehäuse 38.
Ziegenmilch, Unterscheidung von Kuhmilch 61. - Refraktometrische Zahl zur Feststellung von Wasserzusätzen 56.

Zigaretten, Wirkung von Cellulosefiltereinlagen bei der Nicotinanreicherung im Stummel 361, 362. — Auftreten von Nicotin im Rauch 362.
Zimtsäure, Identifizierung in Mikrosublimaten aus Balsamen und Harzen 70.
Zink, Bestimmung, durch Elektrolyse und Spektrographie 245; in Elektronmetall 358; in Messing 359; in Obst und Gemüse 132; metallisches, Wertbestimmung 412.
Zinkgrün, Unterscheidung von Chromgrün 365.
Zinn, Bestimmung, in Letternmetall und Legierungen 356; in Babbittmetall 356, 357; in der Auflageschicht verzinnter Eisenbleche 357; in Elektronmetall 358. — Gehalt in Fischkonserven 445.
Zucker, Bestimmung 451; mit Colibazillus 454; in Mehl und Brot 429; in Pflanzen 447, 448; in Rohrrohzucker 450.
Zuckerrohrfaser, Bestimmung 452.
Zuckersirupe, invertzuckerhaltige, refraktometrische Bestimmung der Trockensubstanz 453.
Zuckerzahl, Bestimmung in Saponinen 463.
Zwillingscalorimeter für kleine Wärmetönungen 113.





3 8198 313 602 870
THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO